

Gmelin-Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim

o. ö. Professor an der Universität Bern

und nach dessen Tode von

Franz Peters

Dr. phil., Professor, Dozent an der Kgl. Bergakademie Berlin

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band I, Abteilung 2

Fluor, Chlor, Brom, Jod

Bearbeitet von Dr. **Hugo Ditz**, Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, Assistent am Mineralog. Institut der Universität München.



Heidelberg 1909

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 386.

Anordnung des ganzen Werkes:

Band I,	1. Abt.:	**Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**
	2. „	**Fluor, Chlor, Brom, Jod.**
	3. „	**Phosphor, Bor,** Kohlenstoff.
Band II,	1. Abt.:	**Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**
	2. „	**Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
Band III,	1. Abt.:	**Titan, Silicium, Chrom, Wolfram,** Molybdän, Uran.
	2. „	**Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
Band IV,	1. Abt.:	**Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**
	2. „	Blei, Eisen.
Band V,	1. Abt.:	**Nickel, Kobalt, Kupfer.**
	2. „	**Silber,** Gold, Quecksilber.
	3. „	Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.
Band VI.		**Zirkonium,** Thorium, Cer, Lanthan, Didym (Neodym, Praseodym), Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium, Tantal, Niob und weitere hierher gehörende Stoffe.

Die Teile mit den Elementen, deren Namen fett gedruckt sind, sind bereits erschienen oder in der Herausgabe begriffen.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Jods zuerst die mit Wasserstoff, dann die mit Sauerstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Brom, nicht mehr aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Jod folgenden Elementen, Phosphor bis Niob. Diese werden bei jedem einzelnen dieser Elemente besprochen.

Vorwort

zur zweiten Abteilung des ersten Bandes.

Der größere Teil der zweiten Abteilung des ersten Bandes, welche die

Halogene, bearbeitet von Dr. HUGO DITZ, Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn, z. Z. Supplent an der Deutschen Technischen Hochschule Prag

bringt, ist in Lieferungen noch von dem verdienten Organisator der siebenten Auflage, dem der Wissenschaft zu früh entrissenen Professor Dr. CARL FRIEDHEIM herausgegeben worden. Die Nachträge sind von mir redigiert worden.

Einschließlich des Nachtrages ist die Literatur so weit verfolgt worden, wie über die Veröffentlichungen im Chemischen Centralblatt bis zum 1. Januar 1909 berichtet worden ist.

Wenn auch das Bestreben von Bearbeiter und Herausgeber darauf gerichtet war, lückenlos über die abgehandelten Elemente und Verbindungen zu berichten, so bedarf doch ein Quellenwerk wie der „Gmelin-Kraut" der wohlwollenden Unterstützung aller Fachgenossen. Ich bitte sie deshalb, das Unternehmen durch Überlassung von Sonderabdrücken, Dissertationen, Habilitationsschriften und durch Hinweise auf schwerer zugängliche oder in Vergessenheit geratene, bzw. übersehene Literaturstellen zu fördern.

Gr.-Lichterfelde, im November 1909.

Franz Peters.

Verzeichnis der Abkürzungen.

A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fettgedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der eingeklammerte Ortsname den Druckort an.

Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.	Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal. Edited by Ira Remsen. Baltimore.
Am. Chemist	The American Chemist.
Am. Geol.	The American Geologist.
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy.
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology. Boston.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Journal of Sciences (später: and Arts). Editors: Silliman, Dana. New Haven und New York.
Analyst	The Analyst. London.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begr. von Liebig. Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände.
Ann. chim. anal. appl.	Annales de Chimie analytique. Paris.
Ann. Chimica	Annali di Chimica, Medico Farmaceutica e di Farmacologia.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique. Paris.
Ann. Min.	Annales des Mines. Paris.
Ann. Phil.	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820 von Th. Thomson, Band 17 bis 28 als „New Series" von Richard Philipps 1821 bis 1826 herausgegeben.
Ann. Phys.	Annalen der Physik. Fortsetzung von Wiedemann's Annalen von 1900 ab. Bis 1906 herausgegeben von Drude. Später von Wien und Planck.
Ann. sc. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure. Paris.
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. S. a. Bull. Acad. Crac.
Anz. Wien. Akad.	Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin.
Arb. Kais. Ges.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. Berlin.
Arch. Anat. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie. Leipzig.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig.

Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Berlin.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hannover, Halle und Berlin.
Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (Pflüger's Archiv). Bonn.
Arch. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles de la Bibliothèque universelle de Génève.
Arch. Tierheilk.	Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Utgifvet af K. Svenska Vetenskapsakademien i Stockholm. Upsala. Fortsetzung von Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal. Chicago.
Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.
Atti di Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
Atti Ist. Venet.	Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.
Atti Napoli	Atti della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.
Bayer. Ind. Gewerbebl.	Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.	Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie. Braunschweig.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Ber. d. (oder Dtsch.) Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. d. physik. (oder Dtsch. Phys.) Ges.	Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
Berg- u. hüttenm. Jahrb.	Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der K. K. Bergakademien zu Leoben und Pribram und der Kgl. ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Wien.
Berg- u. hüttenm. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K.K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Wien.
Berz. J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von Berzelius.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Génève 1816 bis 1835. 60 Bände.
Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.	Bihang till Kongliga Svenska Vetenskabs Akademiens Handlingar. Stockholm.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico. Mailand.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von Rud. Brandes. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Archivs der Pharmacie.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique. Bruxelles.
Bull. Acad. Crac.	Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. S. a. Anz. Akad. Krakau.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. Am. Inst. Min. Eng.	Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.
Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de destillerie de France et des colonies.

Bull. Assoc. franç.	Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.
Bull. Geol. Soc. Am.	Bulletin of the Geological Society of America. New York und Rochester.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique. Paris.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société minéralogique de France. Paris.
Bull. soc. Mulhouse	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg. S. a. J. russ. phys. Ges.
C.-B.	Chemisches Centralblatt (zuerst Pharmaceutisches Centralblatt). Hamburg, Leipzig und Berlin.
C.-B. Accumul.	Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik. Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde. Jena.
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Wien.
Chem. Gaz.	Chemical Gazette by. W. Francis. 1842 bis 1859. London.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie. Berlin.
Chem. N.	The Chemical News. London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London. 1. Ser. des J. Chem. Soc.
Chem. Weekbl.	Chemiker Weekblad.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztg. Rep.	Chemisches Repertorium. Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Cimento	Il Cimento. Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. Lorenz Crell. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversight over det Kgl. Danske Videnskabnes Selskabs Forhandlinger. Kopenhagen.
D. Chem. Ztg.	Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal. Stuttgart.
Eclair. él.	L'Eclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique; von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
Edinb. J. of Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal of Edinbourgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by Rob. Jameson. 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.
Electr.	The Electrician. London.
Electro-Chem.	The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
Electrochem. Ind.	Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry. New York.
Electrochem. Techn.	Electrochemische Technik. Berlin.

Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Elektrot. Anz.	Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
Elektrot. Rundsch.	Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
Elektrot. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
El. Eng.	The Electrical Engineer. London.
El. Engng.	Electrical Engineering. London.
El. Rev. Lond.	The Electrical Review. London.
El. Rev. N. Y.	Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
El. World	Electrical World; früher Electrical World and Engineer. New York.
Eng. Min. J.	The Engineering and Mining Journal. New York.
Engng.	Engineering. London.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
Gén. civ.	Le Génie civil. Paris.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
GREN A. J. und GREN N. J.	Journal der Physik von F. A. GREN. Halle und Leipzig 1790 bis 1794. 8 Bände. — 1795 bis 1797. 4 Bände.
Jahrb. geol. Reichsanst.	Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. Wien.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
Jahrb. Phot.	Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
Jahrb. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer von HERBERGER und WINCKLER, C. HOFFMANN und WINCKLER, WALZ und WINCKLER. Landau bis 1853. 27 Bände.
Jahrb. Sachsen	Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. New York.
J. anal. appl. Chem.	Journal of analytical and applied Chemisty.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London.
J. Chim. méd.	Journal de Chemie médicale. Paris.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par ROSIER, dann von DELAMETHÉRIE, dann von BLAINVILLE. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. Oder (von 1903 ab): Journal de chimie physique, électrochimie, radiochimie, thermochimie, mécanique chimique, stoechiométrie. Génève.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique. Paris.
Jenaische Z. oder Jenaische Z. Med. Naturw.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
Jernk. Ann.	Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.

J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung München.
J. Ir. Steel Inst.	Journal of the Iron and Steel Institute. London.
Instit.	L'Institut; section des sciences mathém., physiques et naturelles. Dirigé par ARNOULT. Paris.
J. Pharm. und N. J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie. (S. d.)
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
J. Phys.	Journal de Physique théorique et appliquée, fondé par D'ALMEIDA. Paris.
J. Phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe. St. Pétersbourg. S. a. Bull. soc. St. Pétersb.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of Science, Imperial University of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry. London.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie" von K. W. G. KASTNER. Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Vgl. unter Danske.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps Akademien Handlingar. Stockholm.
Laboratory	Laboratory. London 1867. 2 Bände.
Landw. Jahrbb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.
L'Ind. électrochim.	L'Industrie Électo-Chimique. Revue mensuelle. Paris.
Lond. Edinb. Mag. J.	Siehe Phil. Mag. J.
Lum. él.	La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie, zuerst von HAENLE, dann von GEIGER. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Mém. Acad. Pétersb.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.
Mém. de l'acad. des scienc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.
Metall.	Metallurgie. Halle a. S.
Metallarb.	Metallarbeiter. Berlin.
Miner. Mag.	Mineralogical Magazine. London.
Miner. Mitt.	Mineralogische (seit 1878: und petrographische) Mitteilungen. Herausgegeben von TSCHERMACK, dann von BECKE. Wien.
Mines Min.	Mines and Minerals. Scranton, Pa., u. Denver.
Min. J.	Mining Journal. London.
Min. Met.	Mining and Metallurgy.
Mitt. Gesch. Mediz. Naturw.	Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. Hamburg.
Mitt. Materialpr.-Amt.	Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West. Berlin.
Mitt. Techn. Gew.-Mus.	Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums. Wien.
Mitt. Techn. Versuchsanst.	Mitteilungen aus den kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. Vorläufer von Mitt. Materialpr.-Amt.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie. Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique de Quesneville. Paris.
Nat.	The Nature.
Naturw. Rdsch.	Naturwissenschaftliche Rundschau.
N. Cimento	Il Nuovo Cimento. Pisa.

Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie onder redactie von Prof. H. Wefers Bettink en C. Guldensteeden Egeling. Haag 1884 bis 1902. Erschien von 1868 bis 1881 unter dem Titel Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland onder redactie von P. J. Haaxmann und 1882 bis 1888 onder redactie von P. J. Haaxmann en W. A. L. Legebeke.
N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Miner.	Neues Jahrbuch für Mineralogie. Stuttgart. Vgl. Jahrb. Miner.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. Walz und F. L. Winckler, dann von F. Vorwerk. 1854 bis 1872, 38 Bände. Speyer.
N. Mag. Naturw.	Nyt Magazin for Naturvetenskab. Kristiania.
Nova Acta Upsal.	Nova acta regiae societatis scientiarum. Upsala.
N. Quart. J. Sci.	Zweite Serie des Quart. J. Sci. 1827 bis 1830. 7 Bände.
N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München 1852 bis 1876.
N. Tr.	Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände, und 1817 bis 1834, 37 Bände.
Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.	Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Förhandlingar. Stockholm.
Oesterr. Chem. Ztg.	Oesterreichische Chemiker-Zeitung. Wien.
Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann.	Annales de l'institut Pasteur. Paris.
Pflügers Arch.	vgl. Arch. Physiol.
Pharm. Archs.	Pharmaceutical Archives.
Pharm. C.-B.	Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.
Pharm. C.-H.	Pharmaceutische Centralhalle. Berlin.
Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions. London.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post. Wien.
Pharm. Rev.	Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans.	vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie von C. C. Witstein. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Weekbl.	Pharmaceutisches Weekblad.
Pharm. Z. Rußl.	Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine, by Tilloch (and Taylor). London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag. J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder als Phil. Mag.
Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edinburgh (and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Phillips. 1832 bis 1850, 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.
Phil. Trans.	vgl. Trans. Roy. Soc.
Phot. Arch.	Photographisches Archiv.
Phot. Corr.	Photographische Correspondenz.
Physikal. Z. [Phys. Zeitschr.]	Physikalische Zeitschrift (Riecke und Simon). Leipzig. Von 1899 ab.
Phys. Rev.	The Physical Review. New York.
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann (s. Wied. Ann.). Von 1900 ab von Drude später von W. Wien und M. Planck (s. Ann. Phys.).

Polyt. C.-B. oder Centr.	Polytechnisches Centralblatt. Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt a. M. 1846, 49 Bände.
Proc. Am. Acad.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Am. Inst. El. Eng.	Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. New York.
Proc. Am. Phil. Soc.	Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.
Proc. Birmingh. Phil. Soc.	Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.
Proc. Cambridge Phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Edinb. Soc.	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
Proc. Franklin Inst.	Proceedings of the Franklin Institute.
Proc. Ir. Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.
Proc. Phys. Soc.	Proceedings of the Physical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
Quart. J. Geol. Soc.	The quarterly Journal of the Geological Society. London.
Quart. J. Sc.	The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series siehe: N. Quart. J. Sci.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Receuil de travaux chimiques des Pays-Bas. Leiden.
Rend. Ist. Lomb.	Rendiconti dell Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.
Rep. Brit. Assoc.	Reports of the British Association for the Advancement of Science.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner, der erste Band von A. F. Gehlen. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Comptes Rendus des applications de la Chimie en France et à l'Etranger, par Ch. Barreswill, avec la collaboration de Daniel Köchlin, Hervé Mangou, Em. Kopp, de Clermont pour la France; Knapp, Böttger, Sobrero, Rosing, Boutlerow pour l'Etranger. 5 vols. 8^{0}. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris.
Report of Pat. Invent.	Report of Patent Inventions. London.
Rev. Chim. anal. appl.	Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture.
Rev. él.	La Revue électrique. Paris.
Rev. gén. Chim. pure appl.	Revue génerale de Chimie pure et appliquée. Dirigée par Friedel et Jaubert.
Rev. intern. falsif.	Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires. Red. par Hamel Roos et Harmens.
Rev. Mét.	Revue de Métallurgie. Paris.
Rev. Mét. Extr.	Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Paginierung.
Rev. Min.	Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale. Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaft. Leipzig.
Sc. Abstr.	Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.

Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. Al. Nic. Scherer. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Halle 1817, 1 Band.
Schrift. naturf. Ges. Marburg	Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Schw.	Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger, später in Verbindung mit D. Meinecke, dann mit Fr. W. Schweigger-Seidel, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.
Sill. Amer. J.	vgl. Am. J. sci. (Sill.)
Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.
Sitzungsber. Erlangen	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät zu Erlangen.
Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.	Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Staz. sperim. agrar. ital.	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane.
St. u. Eisen	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Tagebl. Naturf.	Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von Göttling, bis 1819 von Buchholz, bis 1829 von Trommsdorff. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.
Techn. J. B.	vgl. Wagners Jahresber.
Tidsskr. Phys. og Kem.	Tidsskrift og Nyt Tidsskrift for Physik og Kemi. Kopenhagen.
Trans. Am. Electrochem. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Philadelphia.
Trans. Dubl. Soc.	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society. London.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinbourgh.
Tschermaks Mitt.	siehe Miner. Mitt.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
U. St. Geol. Surv. Bull.	Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins.
Verh. d. physik. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin. Fortsetzung von Verh. physik. Ges. Berlin.
Verh. physik. Ges. Berl.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882—1892. S. a. vorher.
Verh. Ver. Gewerbfl.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Vidensk. Selsk. Skr.	vgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von Wagner, später von Ferd. Fischer. Leipzig. S. a. Techn. J. B.

Wied. Ann.	Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
Wied. Ann. Beibl.	Beiblätter zu Wiedemann's Annalen. Leipzig.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie. Hamburg und Leipzig.
Z. Apparatenk.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.
Z. B. H. Sal.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preußischen Staate. Berlin.
Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. a. 1858 bis 1864, 7 Jahrgänge. Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. Leipzig. 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. Chem. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden.
Z. compr. fl. Gase	Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase. Weimar.
Z. d. Geol. Ges.	Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Berlin.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie. Halle. I. Jahrg. (1894 bis 1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie.
Z. Elektrot.	Zeitschrift fur Elektrotechnik. Wien.
Z. exp. Path.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften, herausgegeben von Giebel und Heintz, jetzt von Brandes unter dem Titel: Zeitschrift für Naturwissenschaften. Stuttgart.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.
Z. Instrum.	Z. für Instrumentenkunde. Berlin.
Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Leipzig.
Z. öffentl. Chem.	Zeitschrift für öffentliche Chemie.
Z. österr. Ap.-Ver.	Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins. Wien.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie, bis 1860, herausgegeben von H. Hirzel. Leipzig.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von Baumgartner, seit 1837 von Holger. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöcheometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig.
Z. physik.-chem. Unterr.	Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Berlin.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie.
Züricher Vierteljahrsschr.	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.
Z. Ver. d. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin.
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Leipzig.

B. Andere Abkürzungen.

A. Alkohol.
abs. oder absol. absolut.
Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
Am. P. Amerikanisches Patent.
At.-Gew. Atomgewicht.
B. Bildung.
ber. berechnet.
Best. Bestimmung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf W. von 4°.
D_{qdm} Stromdichte auf 1 qdm Elektrodenfläche.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
dest. destilliert, destillieren.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Engl. P. Englisches Patent.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Franz. P. Französisches Patent.
gef. gefunden.
gel. gelöst.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoziations-Konst.
Kp. Siedepunkt.
$Kp._{760}$ Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
Konz. Konzentration.
korr. korrigiert.
krist. kristallisiert.
l. löslich.
ll. leichtlöslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
mkr. mikroskopisch.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
n. normal: dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
O. Ohm.
Prod. Produkt.
$^0/_0$ Prozent.
$^0/_{00}$ Promille.
$^0/_0$ig prozentig.
$^0/_{00}$ig promillig.
Rk. Reaktion.
s. siehe.
s. a. siehe auch.
schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. sieden, siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Gewichts-Teil, -Teile.
Temp. Temperatur.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
vgl. vergleiche.
vgl. a. vergleiche auch.
Vol. Volumen, Volumina.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
Wrkg. Wirkung.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
Zus. Zusammensetzung.
zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

Inhalt

der zweiten Abteilung des ersten Bandes.

Fluor.

Chlor.

Chlor und Stickstoff.

Chlor, Stickstoff und Wasserstoff.

Brom.

Jod.

FLUOR.

Ältere Literatur.

AGRICOLA. *De ortu et causis subterraneorum etc.* (1558) 458.
MARGGRAF. *Mémoires de Berlin* (1768), 3; *J. Phys.* **2**, (1773) 247.
SCHEELE. *Svenska vetenska academiens handlingar* (1771), 120; *J. Phys.* **2**, (1773) 473; *Crell. Ann.* **8**, (1782) 117; *J. Phys.* **22**, (1783) 264; *Mémoires de Chimie* **1**, (1785) 1; *Opusc.* **21**, 1 u. 242; *Crell. chem. J.* **2**, 192; *Crell. Ann.* **1**, (1786) 3.
ABILDGAARD. *Skr. det Kiobenhavnske Selskab.* **12**, (1777) 285.
BUCHHOLZ. *Crell. N. Entd.* **3**, (1781) 50.
MEYER. *Schrift. Gesellsch. Berlin* (1781).
WIEGLEB. *Crell. N. Entd.* **1**, (1781) 3.
KLAPROTH. *Crell. Ann.* **5**, (1784) 397.
ACHARD. *Crell. Ann.* **6**, (1785) 145.
AMPÈRE. *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 5. (Nach seinem Tode veröffentlicht.)
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherch.* **2**, 1; *Ann. Chim. Phys.* [1] **69**, (1809) 204; *Gehl.* **8**, (1809) 485; *Gilb.* **32**, (1809) 1.
H. DAVY. *Phil. Trans.* **98**, (1808) 43; *Schw.* **2**, (1811) 57; *Gilb.* **35**, 452. — *Phil. Trans.* **103**, (1813) 263; **104**, (1814) 62; *Ann. Chim. Phys.* [1] **86**, (1813) 178; [2] **2**, (1816) 21.
J. DAVY. *Phil. Trans.* **103**, (1812) 352; *Ann. Chim.* **86**, 178.
BERZELIUS. *Pogg.* **1**, (1824) 1 u. 169; **2**, (1824) 111; **4**, (1825) 1 u. 117; **8**, (1826) 18; *Berzel. J. B.* **4**, 85 u. 134. — *K. Vet. Akad. Handling.* **1842**, 27; *Berzel. J. B.* **23**, 95; *Ann. Chim. Phys.* [2] **3**, (1816) 34; [2] **4**, (1817) 243; [2] **11**, (1819) 120.
O. UNVERDORBEN. *Ann. Min.* [2] **1**, (1828) 112, 135.
AIMÉ. *Ann. Chim. Phys.* [2] **55**, (1834) 443.
G. J. KNOX u. TH. KNOX. *Phil. Mag.* **9**, (1836) 107.
BAUDRIMONT. *Compt. rend.* **2**, (1836) 421.
LOUYET. *Compt. rend.* **22**, (1846) 962; **23**, (1846) 960, 1118; **24**, (1847) 434; *Ann.* **64**, (1847) 239.
H. REINSCH. *N. Jahrb. Pharm.* **12**, (1859) 1; *J. B.* **1859**, 105.
E. FREMY. *Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, 5; *J. B.* **1856**, 304.
NICKLÈS. *Compt. rend.* **43**, 885; *J. B.* **1856**, 704. — *Compt. rend.* **44**, (1857) 679 u. 783; **45**, 331; *Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 433; *J. B.* **1857**, 127 u. 582.
PFAUNDLER. *Ber. Wien. Akad.* **46**, (1862) 258; *Z. Chem.* **5**, (1862) 698 u. 725; *J. B.* **1862**, 86.
G. GORE. *Chem. N.* **19**, (1869) 74; *Proc. Roy. Soc.* **17**, (1869) 256; *Z. Chem.* [2] **5**, 221; *Ber.* **2**, 62; *J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 437; **107**, 220. — *Chem. N.* **21**, 28; *Proc. Roy. Soc.* **18**, 157; **19**, (1870) 235; *Ber.* **3**, 38; *C.-B.* **1870**, 656. — *Chem. N.* **23**, 13; *Ber.* **4**, 131; *C.-B.* **1871**, 277; Ausführl.: *J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 368.
PHIPSON. *Chem. N.* **4**, (1861) 215; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 63.
KÄMMERER. *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 452.
PRAT. *Compt. rend.* **64**, (1867), 315, 511.
CILLIS. *Z. Chem.* [4] **2**, (1868) 660; *J. B.* **1868**, 176.

Vollständige Literaturübersicht bis zum Jahre 1899 s. in H. MOISSAN: *Das Fluor und seine Verbindungen*, Deutsche Ausgabe von TH. ZETTEL, Berlin **1900**.

Übersicht: I. *Geschichte,* S. 2. — II. *Vorkommen.* a) In Mineralien, Mineralwässern usw., S. 2. — b) In Zähnen, Knochen usw., S. 3. — c) Im tierischen und pflanzlichen Organismus, S. 4. — III. *Sog. Fluorgeruch gewisser Mineralien,* S. 4. — IV. *Bildung und Darstellung.* A. Gasförmiges Fluor, S. 4. — B. Flüssiges Fluor, S. 7. — C. Festes Fluor, S. 7. — V. *Physikalische Eigenschaften.* A. Gasförmiges Fluor, S. 7. — B. Flüssiges Fluor, S. 8. — C. Festes Fluor, S. 8. — VI. *Chemisches Verhalten.* A. Gasförmiges Fluor, S. 8. — B. Flüssiges Fluor, S. 11. — C. Festes Fluor, S. 12. — VII. *Atomgewicht,* S. 12. — VIII. *Wertigkeit,* S. 12. — IX. u. X. *Physiologisches Verhalten u. Analytisches,* S. 13.

I. Geschichte. — Zum ersten Male wird der Flußspat von BASILIUS VALENTINUS und AGRICOLA als Zuschlag zum Schmelzen von Erzen erwähnt. — Das Verfahren mit Flußspat in Glas zu ätzen, kannte schon 1670 SCHWANKHARD in Nürnberg; MARGGRAF bemerkte 1764 das Zerfressen einer Glasretorte, in welchem er Flußspat mit Schwefelsäure erhitzte, nebst B. eines weißen erdigen Sublimats. SCHEELE erkannte den Flußspat als „Verb. von Kalk mit einer eigentümlichen Säure“, die er aus einer zinnernen Retorte als wss. Säure (1771) und auch als „Fluorkieselgas“ ausschied; letzteres fing zuerst PRIESTLEY über Quecksilber auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD bereiteten 1808 die wasserfreie HFl und entdeckten das gasf. BFl_3, J. DAVY untersuchte 1812 BFl_3 und $SiFl_4$, BERZELIUS 1824 die Metallfluoride. — Man hielt die Flußsäure für sauerstoffhaltig, bis AMPÈRE 1810 sie, der Chlorwasserstoffsäure entsprechend, als Wasserstoffsäure des noch unbekannten Fluors, den Flußspat als Calciumfluorid betrachten lehrte, welche Ansicht von H. DAVY durch Versuche unterstützt und durch ihn und andere Chemiker angenommen und zur Geltung gebracht wurde. Der Name Fluor ist abgeleitet von fluo = ich fließe, weil der Flußspat für Schmelzoperationen dient.

Das gasförmige Fluor selbst wurde 1886 von MOISSAN zum ersten Male dargestellt, 1897 von MOISSAN u. DEWAR verflüssigt, 1903 in festen Zustand übergeführt.

II. Vorkommen. — In der Natur mit wenigen bemerkenswerten Ausnahmen (s. später) nur in Form von Verbb.

a) *In Mineralen, Mineralwässern usw.* — Am reichlichsten als Calciumfluorid, $CaFl_2$, den Flußspat, und als Natriumaluminiumfluorid, Na_3AlFl_6, den Kryolith und dessen (zum Teile auch Calcium enthaltende) Zersetzungsprodd. bildend. Ferner als $MgFl_2$, Sellait, als Magnesiumcalciumoxyfluorid, Nocerin. Über das Vorkommen und die Zus. des Nocerin s. SCACCHI (*Z. Kryst.* **6**, 281; *J. B.* **1882**, 1531); E. FISCHER (*Z. Kryst.* **10**, 270; *J. B.* **1885**, 2275). Als Aluminiumfluoridverbb. ferner der Fluellit, $AlFl_3,H_2O$, der Chiolith, $Na_5Al_3Fl_{14}$, der Pachnolith, $NaCaAlFl_6H_2O$, der Thomsenolith mit gleicher Zus., diesem nahestehend der Prosopit, Ralstonit, Evigtokit, Gearksutit, dann der Kryolithionit, $Li_3Na_3Al_2Fl_{12}$ und der kalihaltige Espasiolith. Über die Kryolithgruppe s. BRANDL (*Ann.* **213**, 1; *J. B.* **1882**, 1531), über die $AlFl_3$-haltigen Mineralien s. BRUSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **2**, 30; **11**, 464; *J. B.* **1871**, 1186; **1876**, 1262); CROSS u. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **26**, 271; *J. B.* **1884**, 1922); PENFIELD u. HARPER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, 380; *J. B.* **1886**, 2246). Ferner als Cerfluorid, Ce_3Fl_8, den Fluocerit, als Calciumceriumfluorid mit Yttriumfluorid (Lanthan, Didym, Erbium) den Yttrocerit bildend, auch als Cerfluorid mit Cer- und Lanthankarbonat, verbunden im Hamartit und Parisit, ferner im Hydrofluocerit, Cordylith, Synchisit. Über das Vorkommen von Hieratit, $2KFl,SiFl_4$ s. TSCHERMAK (*Mineralogie, Wien,* **1905**, 640). Mit Phosphaten verbunden als Calciumfluorid, Magnesiumfluorid, Aluminiumfluorid im Fluorapatit (Phosphorit, Sombrerit, Staffelit, in den Coprolithen), im Wagnerit, Amblygonit, Triplit, Kjerulfin, Montebrazit, in kleinerer Menge im Wawellit, Podolit. Über das Vorkommen in Phosphoriten s. SCHWACKHÖFER (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **63**, 809; *J. B.* **1871**, 1171); REID (*Chem. N.* **34**, 48, 55; *J. B.* **1876**, 1260); PETERSEN (*Jahrb. Miner.* **1872**, 96; *J. B.* **1871**, 1172); CASALI (*J. B.* **1895**, 2794), in anderen Fluorphosphaten s. CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 101, 110; *J. B.* **1873**, 1186, 1187); v. KOBELL (*J. B.* **1873**, 1185); M. BAUER (*Z. geolog. Ges.* **27**, 230; *J. B.* **1875**, 1234); BRÖGGER (*Z. Kryst.* **3**, 474; *J. B.* **1879**, 1203); PISANI (*Compt. rend.* **88**, 242; *J. B.* **1879**, 1204); P. THÉNARD (*Monit. scient.* [3] **9**, 1175; *J. B.* **1879**, 1204); PENFIELD (*Chem. N.* **40**, 208; *J. B.* **1879**, 1204); A. VIVIER (*Compt. rend.* **99**, 709; *J. B.* **1884**, 1943); ROWAN (*Chem. N.* **50**, 208; *J. B.* **1884**, 1943); CLARKE u. DILLER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **29**, 378; *J. B.* **1886**, 2258). Über Herderit, $CaBe(FlOH)PO_4$, s. PENFIELD u. HARPER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, 107; *J. B.* **1886**, 2258), über Podolit TSCHIRWINSKI (*C.-B.* **1907** I, 1753). Mit Silikaten verbunden in größerer Menge im Topas, Lepidolith, Chondrodit, Leukophan, Melinophan, in kleinerer im Magnesia- und Kaliglimmer, Amphibol, Amiant, Pyrochlor, Apophyllit, Karpholith, Turmalin, Humit, Nephrit, Tritomit. Nach BREITHAUPT u. HARKORT *Pogg.* **9**, (1826) 179; *Berzel. J. B.* **8**, 230) auch im Feldspat und verwandten Mineralien. Über das Vorkommen in Humiten (Chondroditen) s. v. KOKSCHAROW (*Jahrb. Miner.* **1872**, 875; *J. B.* **1872**, 1127), VON RATH (*Jahrb. Miner.* **1872**, 1127; *J. B.* **1871**, 1161; **1872**, 945); BREIDENBAUGH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, 212; *J. B.* **1873**, 1182); HELMHACKER (*Min. Mitt.* **1873**, 274;

J. B. **1873**, 1182); DANA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **10**, 89; *J. B.* **1875**, 1230); WEBSKY (*J. B.* **1876**, 1253), in anderen Silikaten s. E. BECHI (*Jahrb. Miner.* **1872**, 95; *J. B.* **1871**, 1161); SCHAFARIK (*Chem. N.* **28**, 210; *J. B.* **1873**, 1182); v. FELLENBERG (*Arch. Pharm.* [3] **4**, 133; *J. B.* **1873**, 1164); HAWES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **11**, 431; *J. B.* **1876**, 1242); RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1876**, 22; *J. B.* **1876**, 1255); ENGSTRÖM (*Z. Kryst.* **3**, 200; *J. B.* **1879**, 1213); F. W. CLARKE u. DILLER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **29**, 378; *J. B.* **1886**, 2260); F. W. CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, 353; *J. B.* **1886**, 2272); BAILEY (*J. Chem. Soc.* **49**, 153; *J. B.* **1886**, 2293). In Aragoniten und Kalkspaten nach G. JENZSCH (*Pogg.* **96**, (1855) 145), nicht nach NICKLÈS, welcher es aber in oolithischen und tertiären Kalksteinen fand. Nach AUSTIN (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 865) enthalten mexikanische Erze größere Mengen an $CaFl_2$. Über das Vorkommen im Schwefelkies und in Zinkblenden s. LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie, Braunschweig,* **3**. Aufl., 1903, 39 u. 65). — S. auch: H. LASNE (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 313): über die wichtige Rolle des Fluors in der Konstitution der natürlichen Phosphate. — P. GROTH (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 375, 457), der eine Übersicht über die vorhandenen Analysen der natürlichen Fluorverbb. liefert. G. HARKER (*Chem. N.* **82**, (1900) 56, 64; *C.-B.* **1900** II, 740). — Nach A. SCACCHI (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 281, **7**, (1883) 630; *J. B.* **1882**, 1531; **1883**, 1847) zeichnen sich die Vulkane der Campagna durch das massenhafte Vorkommen von Fluoriden (Flußspat mit daraufsitzendem Magnesiumcalciumfluorid, dem Nocerin) aus, deren B. auf die Einw. von Siliciumfluoridemanationen auf sedimentäre Kalksteine zurückgeführt wird. Über das Vorkommen von HFl in den Emanationen der Vulkane s. A. BRUN, *Quelques recherches sur le Volcanisme, Genève* **1905**. *L'éruption du Vésuve de septembre 1904, Genève* **1904**. J. STOKLASA (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 740). S. auch MATTEUCCI (*Compt. rend.* **129**, (1899) 65) über das Vorkommen von freiem HFl. — C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 777; *J. B.* **1881**, 1266) isolierte aus einer roten Lauge der Sodafabrikation die Verb. $NaFl,2Na_3PO_4,18H_2O$; vgl. Bd. II, 1, 414. — Spuren von Fluor finden sich in vielen Mineralwässern, zuweilen erst in den sich daraus absetzenden Sintern nachweisbar, FRESENIUS u. a.; das Vorkommen größerer Mengen von $CaFl_2$ (bis zu 0.75 in 10000 T.) im Mineralwasser von Burtscheid, welches MONHEIM (*J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 100) annahm, fand WILDENSTEIN (*J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 100; *J. B.* **1862**, 810) nicht bestätigt. Über den Fluorgehalt in Mineralwässern s. A. HUSEMANN (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 97, **7**, 204; *J. B.* **1875**, 1291), Eisensäuerling von St. Moritz (Oberengadin); TREADWELL (*Arch. Pharm.* [3] **26**, 314; *J. B.* **1888**, 2665), neuer St. Moritzer Säuerling; C. v. THAN (*Math. Nat. Ber. a. Ung.* **4**, 233; **5**, 89; *J. B.* **1888**, 2666, 2667), Felsö-Alaper-Mineralwasser, und Tata-Tóvóras (Totis), Ungarn; E. BOSSHARD (*J. B.* **1892**, 2689), die beiden Sauerquellen von St. Moritz; J. CASARAS (*Z. anal. Chem.* **44**, 729; *C.-B.* **1906** I, 393), über das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Fl in vielen Mineralwässern der Pyrenäenkette und im Geiser des Yellowstone-Parkes. — P. CARLES (*Compt. rend.* **144**, 37, 201; *C.-B.* **1907** I, 753, 990; *J. Pharm. Chim.* [6] **24**, 108; *C-B.* **1907** I, 971) fand bei der Untersuchung von 93 Mineralquellen in 87 derselben Fluorverbb. in der Menge bis 0.018 g pro Liter. Salzsolen, z. B. die von Lüneburg, PFLUGHAUPT (*Dissert. Göttingen* **1863**, 18), Trinkwasser, Wasser des Rheins und der Seine enthalten Spuren Fluor, im Meerwasser ist es nicht nachweisbar. NICKLÈS. WILSON (*Chem. Gaz.* **1849**, 404; *J. B.* **1849**, 611) und FORCHHAMMER (*Instit.* **1849**, 317; *J. B.* **1849**, 612; **1850**, 621) fanden Fluor im W. der Ostsee, MÈNE (*Compt. rend.* **50**, (1860) 731; *J. B.* **1860**, 97) im W. der Rhône, Saône, Loire als normalen Bestandteil. S. auch E. MARCHAND (*J. Pharm.* [3] **38**, (1857) 131); NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] **38**, (1857) 182); BOUQUET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, (1854) 278); GOUVENIN (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1063); WILM (*Compt. rend.* **90**, (1880) 630); CASARES (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 546; **44**, (1905) 729); F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 398); CH. LEPIERRE (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1289); SESTINI (*L'Orosi* **19**, (1896) 253); CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] **8**, (1898) 566); BONJEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 405).

b) *In Zähnen, Knochen usw.* — Der Schmelz der Zähne enthält nach HOPPE (*Arch. pathol. Anot.* **24**, 13; *J. B.* **1862**, 547) Fl, bis zu 2% Calciumfluorid betragend. Die Knochen der Säugetiere enthalten Fluor, nach HEINTZ (*Pogg.* **77**, 267; *J. B.* **1849**, 534) als $CaFl_2$ bis zu 2.05% der getrockneten Knochensubstanz, nach NICKLÈS nur 0.005% der Knochen, nach ZALESKY (*Tübing. Unters.* **1**, 19; *J. B.* **1866**, 757) 0.41 bis 0.61 der Knochenasche an $CaFl_2$ betragend. In der Zahnrinde fossilen Elfenbeins fand WICKE (*Ann.* **90**, 100; *J. B.* **1854**, 708) 1.24% $CaFl_2$, in fossilen Knochen fanden GÖBEL (*Bull. Acad. Pétersb.* **5**, 188; *J. B.* **1862**, 549) eine Spur, GREENE (*J. B.* **1853**, 615) 3.4%, C. CLAUS (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, 197; *J. B.* **1852**, 981) 5.99% Fl, BAUMERT (*J. B.* **1851**, 595) 9.5 bis 16.67% $CaFl_2$. — Über das Vorkommen von Fl in fossilen Knochen s. auch PROUST (*J. Phys.* **62**, (1806) 24); DELAMÉTHÉRIE (*J. Phys.* **62**, (1806) 225). Über das Vorkommen in frischen Knochen s. auch DAUBENY (*Phil. Mag.* **25**, (1844) 122); MIDDLETON (*Phil. Mag.* **25**, (1844) 119); SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **48**, (1845) 99); CHEVREUIL (*Compt. rend.* **63**, (1866) 402); GABRIEL (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 522). J. STOKLASA (*J. B.* **1889**, 2360) fand in frischen Knochen nur sehr wenig Fl, während sämtliche fossilen Knochen und namentlich diejenigen aus der tertiären Formation, sowie aus älteren

Alluvien bedeutendere Mengen desselben enthalten. Er macht Angaben über den Gehalt alter Erdknochen an Fl, solcher von Heidengräbern, in Urnenknochen und natürlichen Phosphaten. Auch A. CARNOT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1189; **115**, (1892) 243) wies nach, daß in fossilen Knochen weit mehr Fl enthalten ist als in frischen und hält es für möglich, den Gehalt fossiler Knochen an demselben zu deren Altersbestimmung heranzuziehen. — Über den Fluorgehalt der Zähne und Knochen s. auch: BRANDL u. JODLBAUER (*Z. Biolog.* **41**, (1901) 487; *C.-B.* **1901** II, 1093) und JODLBAUER (*Z. Biolog.* **44**, (1903) 259; *C.-B.* **1903** I, 473); O. MEYER (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 111); WRAMPELMEYER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 342); VAN BEMMELEN (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1901) 84). — Nach HEMPEL u. SCHEFFLER (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 1) enthalten Pferdezähne 0.2 bis 0.39%, Menschenzähne 0.33 bis 0.52% Fl. Ein kranker Menschenzahn enthielt 0.19% Fl.

Nach P. CARLES (*Compt. rend.* **144**, 437; *C.-B.* **1907** I, 1141) enthalten die Schalen von Austern aus Arcachon 0.012% Fl (d. h. 10mal mehr als das Meerwasser), Schalen von Miesmuscheln von demselben Bassin 0.012%. In den fossilen Schalen von Austern von Sainte-Croix-du-Mont waren 0.015% vorhanden.

c) *Im tierischen und pflanzlichen Organismus.* — Spuren von Fl finden sich im tierischen Organismus [im Blute und in der Milch, WILSON (*Chem. Gaz.* **1850**, 366; *J. B.* **1850**, 278), namentlich im Gehirn, HORSFORD (*Ann.* **139**, (1866) 202)] und in Vegetabilien verbreitet, doch nur bei Anwendung fluorfreier Schwefelsäure und einer Quarzplatte mit Sicherheit nachweisbar. NICKLÈS. S. auch REES (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 446). — Nach Untersuchungen von G. TAMMAN (*Z. physiol. Chem.* **12**, (1888) 322; *J. B.* **1888**, 2407) ist Fl im Hühnerei ungleichmäßig verteilt; die Schale enthält sehr wenig, etwas mehr das Eiweiß, am meisten der Dotter. Im Gehirn eines Kalbes, in der Milch und im Blute einer Kuh wurde Fl gefunden. J. BRANDEL u. N. TAPPEINER (*J. B.* **1892**, 2179) haben Untersuchungen über die Ablagerung von Fluorverbb. im Organismus nach Fütterung mit NaFl ausgeführt. — FORCHHAMMER fand Fl in Korallen, SALM-HORSTMAR (*Pogg.* **111**, 339; *J. B.* **1860**, 540) in der Asche von *Lycopodium complanatum* (zu 0.4% der Asche), WILSON (*Chem. Gaz.* **1852**, 309; *J. B.* **1852**, 351) in der Asche von *Equisetum limosum, Bambusa arundinacea,* in Holzkohle, Steinkohle, Gerstenstroh und Ryegras, weniger in der Asche von *Equisetum variegatum, hyemale, palustre, Dactylis caespitosus, Elymus arenarius, Saccharum officinarum* und von afrikanischem Teakholz. — F. L. PHIPSON (*Chem. N.* **66**, (1892) 181; *J. B.* **1892**, 2141) fand in fossilem Holz von der Insel Wight 3.9% Fl. — Die Asche gesunder Pflanzen enthält nach OST (*Ber.* **26**, (1893) 151) 0.1% Fl.

III. Sog. Fluorgeruch gewisser Fluormineralien. — Von verschiedener Seite wurde beobachtet, daß gewisse Flußspatproben beim Zerkleinern einen intensiven, an Ozon oder Sauerstoffverbb. des Cl erinnernden Geruch entwickeln, und es wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, um die Art der Entstehung und die Natur des hiebei freiwerdenden Gases aufzuklären. Vgl. KENNGOTT (*Ber. Wien. Akad.* **10**, (1853) 296; **11**, (1853) 16); SCHAFHÄUTEL (*Ann.* **46**, (1858) 344); SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **41**, (1860) 725); SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 325; **83**, (1861) 95); MEISSNER (*Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover* **1863**; *J. B. f.* **1863**, 126); WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 334); LÖW (*Ber.* **14**, (1881) 1144 u. 2441); B. BRAUNER (*Ber.* **14**, (1881) 1944); H. BECQUEREL u. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 441). — Die Untersuchungen betrafen zunächst den Flußspat von Wölsendorf. Schon KENNGOTT nahm an, daß der Geruch von freiem Fl herrührt. Auch WÖHLER vermutete bereits im Jahre 1861 (LIEBIGS u. WÖHLERS Briefwechsel, 1888, 2. Bd. S. 107, Brief von WÖHLER an LIEBIG v. 25. Sept. 1861) im Wölsendorfer Flußspat freies Fluor. Nach LÖW enthält die stark riechende Substanz freies Fl, welches seine Entstehung der Dissoziation eines beigemengten Fluorids, wahrscheinlich des Certetrafluorids verdankt. — Nach H. BECQUEREL u. H. MOISSAN enthält der Flußspat von Quincié bei Villefranche (Rhône) ein Gas eingeschlossen, das man sich entwickeln sieht, wenn man kleine Stücke unter dem Mikroskop zertrümmert. Dieses Gas enthält eine kleine Menge Fluor. Ob dasselbe durch Dissoziation eines Perfluorids entsteht, konnte bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden. Siehe auch LEBEAU (*Compt. rend.* **121**, (1895) 601), nach welchem auch in einer Smaragdart aus Limoges freies Fluor oder ein leichtzersetzliches Perfluorid enthalten ist. Vgl. auch J. GARNIER (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 89); O. LOEW (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 355); TH. ZETTEL (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 385); H. MOISSAN (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 480).

IV. Bildung und Darstellung. A. *Gasförmiges Fluor.* a) *Ältere, zur Isolierung des Fluors ohne Erfolg durchgeführte Versuche.* α) *Durch Elektrolyse von Fluorverbindungen.* — G. J. KNOX (*Phil. Mag. J.* **16**, (1840) 192; *J. prakt. Chem.* **20**, (1840) 172; *Berzel. J. B.* **21**, 57) versuchte wasserfreie HFl in einem Flußspatgefäß mit Hilfe einer Anode von Kohle und einer Kathode von Platin zu zersetzen. Er erhielt an der Anode ein farbloses, Lackmus bleichendes Gas, welches Au langsam angriff. Vielleicht ein Gemenge von Cl, welches sich nach KERSTEN (*Berzel. J. B.* **13**, 178) in manchem Flußspat findet,

und von O, aus einem W.-Gehalt der HFl stammend. (S. unten GORE's Versuche beim HFl.) — Im Platintiegel schmelzendes $CaFl_2$ schäumt bei der Elektrolyse auf und entwickelt an der Anode ein das Glas angreifendes Gas, an der Kathode wird Ca abgeschieden. Das schmelzende $CaFl_2$ durchbohrt das Platin. Auch andere Metallfluoride werden durch Elektrolyse zersetzt, wobei aber Platin- und Porzellangefäße angegriffen werden, die Platinanode zerfressen wird und eine Kohlenanode zerfällt. Doch wird aus geschmolzenem KFl etwas Gas erhalten, welches mit W. HFl bildet, aus Jodiden J abscheidet. FREMY. Geschmolzenes $KHFl_2$ mit Hilfe von Platinelektroden zersetzt, entwickelt an der Kathode H, an der Anode kein Gas und keinen Ozongeruch. GORE. — Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $PbFl_2$ im Glasgefäße bemerkte KNOX an der Kohlenanode Gasblasen, welche das Glas angriffen. — Schmelzendes AgFl greift Platin- und noch stärker Silbergefäße an, Anoden von Ag werden rasch gelöst, solche von Kohle allmählich zerfressen, auch bei Anwendung von Platinelektroden wird kein Gas erhalten. Die gesättigte wss. Lsg. scheidet an der Kathode Kristalle von Ag, an der Anode Silberperoxyd aus, auch hier findet keine Gasentw. statt. GORE.

β) *Durch Zersetzung von Metallfluoriden durch Chlor, Brom oder Jod.* — Die Fluorverbb. des K, Na, Hg und Ag lassen sich durch Cl zersetzen; wird aber die Zers. in Glasgefäßen vorgenommen, so verwandelt sich das Fl unter Entw. von O aus dem SiO_2 in $SiFl_4$; bei Anw. von Platingefäßen überzieht sich das Platin mit einem rotbraunen Pulver, vielleicht eines Platinfluorides. Ist das Platingefäß mit geschmolzenem KCl überzogen, so zeigt sich bei der Zers. des Metallfluorides ein das Glas angreifendes Gas, welches eigentümlich und unangenehmer als Cl riecht. H. DAVY. — $CaFl_2$ wird bei Rotglut durch Cl unvollständig, rascher bei Ggw. von Kohle zersetzt, das entwickelte Gas greift Glas stark an und der Rückstand enthält $CaCl_2$. FREMY. — $HgFl_2$, im Flußspatgefäße durch Cl zersetzt, liefert ein gelbgrünes, Glas angreifendes Gas, welches an der Luft keine Nebel verbreitet. KNOX (*Lond. Edinb. Phil. Mag.* **9**, 107; *J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 118; *Berzel. J. B.* **1838**, 96). Hier ward das $HgFl_2$ nicht wasserfrei, weswegen ein Gemenge von HFl und Cl erhalten wurde. Wasserfreies $HgFl_2$ wird durch Br im zugeschmolzenen Glasrohr nur sehr unvollständig, doch unter Ätzung des Glases zersetzt. PFAUNDLER. $PbFl_2$ zeigte sich auch in der Hitze nicht durch Cl zerlegbar. KNOX. — AgFl liefert nach LOUYET bei der Zers. im Flußspatgefäße durch Cl oder J ein in dünnen Schichten farbloses Gas, welches Pflanzenfarben nicht bleicht, W. rasch zersetzt, auf Glas nur langsam einwirkt, die meisten Metalle, nicht aber Au oder Pt angreift. — Nach GORE wird AgFl bei 15.5° in 38 Tagen oder bei 110° in 5 Tagen durch Cl nur wenig angegriffen, geschmolzenes AgFl vermögen Gefäße von Flußspat oder Kryolith, oder solche, die aus den Fluorverbb. der Erdalkalien gegossen oder geformt und gebrannt sind, nicht zurückzuhalten. — Br greift in der Kälte und bei 100° AgFl nur wenig an, bei Rotglut tritt völlige Zers. ein, bei der ein Teil des Fl entweicht, außerdem Platinfluorid und AgBr gebildet werden. J verhält sich bei Rotglut wie Br. In Gefäßen von gereinigtem Graphit wird AgBr oder AgJ und anscheinend eine flüchtige Verb. von Fl mit C gebildet. Aus einer wss. Lsg. von AgFl entwickeln Cl oder Br Sauerstoff unter B. von HFl und Silberchlorid und -chlorat. GORE. Auch PFAUNDLER gelang es nicht, durch Zers. von schmelzendem AgFl mit Cl oder Br das freie Fl zu erhalten. Befreit man nach KÄMMERER AgFl durch langes Trocknen von W. und HFl, so zersetzt es sich mit Cl, Br oder J leicht und glatt, wobei Fluor austritt, welches bei nicht zu starkem Erhitzen Glas nicht angreift. S. auch KÄMMERERS Bemerkungen über PFAUNDLERS Versuche (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 191; *J. B.* **1863**, 158).

γ) *Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Fluorverbindungen.* — BAUDRIMONT (*J. Chim. méd.* **12**, 374; *J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 447) leitete BFl_3 über glühendes Pb_3O_4 und das sich entwickelnde Gas in ein trocknes Glasgefäß, oder er erhitzte Flußspat mit Braunstein und konz. H_2SO_4 in einem Glasgefäße, wobei sich ein Gemenge von $SiFl_4$ und HFl entwickelte. In beiden Fällen erhielt er ein gelbbraunes Gas, nach Cl und gebranntem Zucker riechend, Indigo entfärbend, das Glas nicht angreifend und mit Au verbindbar. — So kann kein freies Fl auftreten, aber $SiFl_4$ und Cl, falls der Flußspat chlorhaltig ist. PFAUNDLER. — REINSCH erhitzte Kryolith mit PbO_2 und $K_2S_2O_7$ in Glasgefäßen: es wird ein farbloses bleichendes, nach salpetriger Säure riechendes Gas erhalten, welches vom W. wenig verschluckt wird und O und nach REINSCH etwas Fluor enthalten haben soll. Reine Substanzen liefern das Gas nicht. PFAUNDLER. — PHIPSON erhitzte HFl mit HNO_3, oder Flußspat mit $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4 in Glasgefäßen und erhält Gase, die er für Fluor ansieht. — Nach PRAT wird durch Erhitzen von 1 T. KFl mit 2 T. Braunstein und 5 T. KNO_3 in Platingefäßen ein Gemenge von O und Fl erhalten. Auch durch Erhitzen von Flußspat mit $KClO_3$ oder $KClO_4$ wird nach PRAT ein Gemenge von O und Fl erhalten, CILLIS erhielt jedoch nur O und im Rückstande unveränderten Flußspat.

b) *Neuere Untersuchungen über die mögliche Bildung und Isolierung des Fluors.* — 1. VARENNE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 989) beobachtete beim Kochen

einer Mischung von HFl und $(NH_4)_2Cr_2O_7$ die Entw. eines Gases, in welchem er Fluor vermutet; diese Beobachtung wurde von GORE (*Chem. N.* **52**, (1885) 15) nicht bestätigt gefunden. — 2. Nach Löw (*Ber.* **14**, (1881) 1144, 2441) gibt $CeFl_4,H_2O$ beim Erhitzen ein Gas von einem dem Cl oder der Unterchlorigen Säure ähnlichen Geruch. — 3. BRAUNER (*Ber.* **14**, (1881) 1944) fand, daß auch das wasserfreie $PbFl_4$, sowie dessen K-Doppelsalz ein Gas von chlorähnlichem Geruch geben. Die Frage, ob dieses Gas Fl ist, läßt er zunächst offen, weist aber später (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 1) nach, daß $3KFl,HFl,PbFl_4$ beim Erhitzen im Platinrohr, noch bevor das Platin rotglühend wird, Fluor abgibt, welches durch KJ-Stärkepapier oder nach dem Verfahren von MOISSAN (siehe später S. 6 u. 9) als solches erkannt wurde. — 4. Über die mögliche B. von Fl beim Erhitzen der höheren Mangandoppelfluoride: O. T. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 41). — 5. Durch Zers. des Kaliumfluochromats A. C. OUDEMANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, (1886) 111; *J. B.* **1886**, 428). — 6. Durch Zers. der Fluorphosphorverb. des Platins, H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 454; *J. B.* **1891**, 614). — 7. Bei der Einw. von Sulfomonopersäure auf HFl wurde die B. von Fluor nicht beobachtet; auch Ozon konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 2267).

8. *Versuche von* MOISSAN. α) *Historisches.* — Dieselben (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1543; **103**, (1886) 202, 256, 850; **109**, (1889) 862, 637; *Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) 472; *J. B.* **1887**, 392; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 396; *Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 880. Vgl. ferner auch MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655, 874; **100**, (1885) 272, 1348; **101**, (1885) 1490; **102**, (1886) 763, 1245; **103**, (1886) 1257) befaßten sich: 1. mit der Einw. des Induktionsfunkens auf verschiedene gasförmige Fluorverbb., wie $SiFl_4$, PFl_3, PFl_5, BFl_3 und $AsFl_3$; 2. mit der Einw. von rotglühendem Platin auf die Fluorphosphorverbb. und auf $SiFl_4$; 3. mit der Elektrolyse von $AsFl_3$ und 4. der Elektrolyse von HFl. Die letzteren Versuche führten im weiteren Verlaufe zur Isolierung des Fluors. — Die Versuche MOISSANS über die Elektrolyse der HFl ergaben zunächst, daß wasserfreie HFl den Strom nicht leitet und daß eventuell in kleiner Menge vorhandenes W. zuerst zersetzt wird, bis in dem Apparat nur wasserfreie Säure zurückbleibt. — Bei der Elektrolyse einer Auflösung von KFl in wasserfreier HFl (also der Verb. KFl,HFl, welche im Gegensatz zu der wasserfreien HFl ein guter Leiter der Elektrizität ist), in einem U-förmigen Pt-Rohr zwischen einem Platinstab als Kathode und einer Anode aus einer 10% Ir enthaltenden Platinlegierung, wurde an der Anode ein anscheinend farbloses Gas erhalten, das als Fl erwiesen wurde (1886). Leitet man das Gas, nachdem man es zur Befreiung von mitgerissenem HFl über trockenes KFl geleitet hatte, über rotglühendes Fe, so wird es ganz absorbiert unter B. von $FeFl_2$, dessen Menge dem am negativen Pol freigewordenen H äquivalent ist.

β) *Darstellung.* — Zur Darst. von Fl diente eine etwa 160 ccm fassende U-Röhre aus Pt. Die Stopfen, durch welche die Elektroden hindurchgehen, bestehen aus Flußspatzylindern, welche von dickem Pt-Blech umgeben sind, worin das Schraubengewinde eingeschnitten ist, um die Stopfen in den Schenkeln der U-Röhre zu befestigen. Der App. wird durch Methylchlorid (oder durch eine Mischung von Eis und Seesalz) auf —23° gehalten, welche Temp. man konstant erzielt, wenn man durch ein passend angebrachtes Rohr einen mäßig starken, trockenen Luftstrom auf die Oberfläche des CH_3Cl einwirken läßt. Die als Elektroden dienenden Platin-Iridiumdrähte werden durch starke Platindrahtspiralen mit den Polen der Batterie verbunden. Es genügt ein Strom, den eine Batterie von 20 Bunsenelementen liefert. — Um das Fl von mitgerissenen HFl-Dämpfen zu befreien, wurde hinter den zur Elektrolyse dienenden Apparat eine kleine, 40 ccm fassende Pt-Schlange eingefügt, die durch CH_3Cl auf ca. 50° erhalten wurde, wodurch sich der größte Teil des HFl kondensiert.

Die geringe Menge des im Gase noch vorhandenen HFl (entsprechend der Dampfspannung desselben bei —50°) wird durch in zwei Pt-Rohren befindliche Stücke von NaFl zurückgehalten. — Die einzelnen Teile des Apparates sind untereinander durch Mutter- und Klemmschrauben, zwischen welchen Bleiringe eingepreßt sind, verbunden. Das Blei bedeckt sich durch die Einw. des Fl oberflächlich mit einer Schichte von weißem Fluorid. Die hierbei stattfindende Volumvergrößerung bedingt einen hermetischen Verschluß. — Die Elektrolyse erfolgte mit einem Strome von 4 Amp. und 38 Volt. Zu jedem Versuche wurden 90 bis 100 ccm HFl und 20 bis 25 g KFl,HFl verwendet; die Mischung wurde in den gekühlten App. gebracht. — Da das primär gebildete K im naszierenden Zustand unter Rückbildung von KFl auf die umgebende HFl einwirkt, würde theoretisch ein kleiner Prozentsatz von KFl,HFl zur Zers. einer großen Menge HFl dienen. Es empfiehlt sich aber für einen guten Verlauf der Elektrolyse die angegebene Menge von KFl,HFl zu verwenden. Mit dem beschriebenen App. lassen sich in der Stunde 2 bis 4 Liter Fl erhalten. MOISSAN.

Der Umstand, daß bei der Darst. des Fl in einem Platinapparat dieser, indem Pt in gewisser Menge in Lsg. ging, angegriffen und dadurch ziemlich rasch abgenützt und unbrauchbar gemacht wurde, veranlaßte MOISSAN (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1543) einen aus Kupfer gefertigten Apparat zu verwenden. Für die Elektroden wurde Platin beibehalten, da bei Verwendung von kupfernen Elektroden sofort bei Beginn der Elektrolyse Cu in Lsg. ging und auf der Anode einen Überzug von schlecht leitendem $CuFl_2$ bildete. Der Kupferapparat wird, wenn der Elektrolyt ganz wasserfrei ist, nicht angegriffen, indem eine anfangs sich bildende, dünne Schichte von in HFl unl. $CuFl_2$ das Metall gegen eine weitere Einw. schützt. — Bei einer Versuchsdauer von nur 6 bis 10 Minuten wurde mit einem Strome von 50 Volt und 15 Amp. eine Ausbeute von 5 Liter Fluor per Stunde erzielt, die sich bei Verwendung eines Stromes von 20 Amp. bei gleicher Spannung bis auf 8 Liter steigern läßt. Als Kältemischung wurde hierbei vorteilhaft an Stelle von CH_3Cl ein Gemisch von Aceton und festem CO_2 verwendet, mit welchem eine Temp. von —80° erreicht werden kann. Die Temp. darf nicht soweit erniedrigt werden, daß KFl,HFl auskristallisiert.

O. RUFF u. R. IPSEN (*Ber.* **36**, (1904) 1177) verwenden bei der Darst. des Fl an Stelle des CH_3Cl eine $CaCl_2$-Kältemischung und zur Kondensation des mitgerissenen HFl ein in fl. Luft gekühltes Kupfergefäß.

Um Fluor in größeren Mengen darzustellen, haben die SOCIÉTÉ POULENCE u. MAURICE MESLANS (*D. R.-P.* 129825 (1900); *C.-B.* **1902** I, 1082) einen Apparat aus Kupfer angegeben.

γ) *Chemismus des elektrolytischen Vorgangs.* — MOISSAN nahm anfangs an, daß primär die Rk.: KFl = K + Fl, sekundär die Rk.: K + HFl = KFl + H erfolgt. Die späteren Untersuchungen ergaben aber, daß das zuerst anodisch auftretende Fl das Pt angreift unter B. von Platinfluorid. Dieses verbindet sich wahrscheinlich mit dem KFl und die Elektrolyse dieses Salzgemenges oder dieser Verb. liefert dann an der Kathode H und eine komplizierte Verb., welche ein Atom K auf ein Atom Pt und eine beträchtliche Menge Fl oder HFl enthält, und sich als schwarzer Schlamm absetzt. Übereinstimmend damit erfolgt die Elektrolyse anfangs stoßweise und erst nach ein bis zwei Stunden regelmäßig, wenn eben schon der genannte Körper in der Lsg. enthalten ist.

B. *Flüssiges Fluor.* — Durch Kühlung mittels flüssigen O wurde das elektrolytisch gewonnene Fl zu einer hellgelben Flüssigkeit verdichtet. MOISSAN u. DEWAR (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1202; **125**, (1897) 505; **136**, (1903) 785).

C. *Festes Fluor.* — In fl. Wasserstoff erstarrt das Fluor zunächst zu einer gelben Masse, die nach einigem Verweilen bei diesen tiefen Tempp. weiß wird. MOISSAN u. DEWAR (*Compt. rend.* **136**, (1903) 641; *C.-B.* **1903** I, 911).

V. Physikalische Eigenschaften. A. *Gasförmiges Fluor.* a) *Farbe.* — In einer Schicht von 50 cm Dicke deutlich grünlichgelb, schwächer und

gelblicher als die des Chlorgases in gleich dicker Schicht. Im Spektralapparat gibt eine 1 m dicke Schichte noch keinen Absorptionsstreifen. MOISSAN.

b) *Geruch.* — Derselbe ist sehr intensiv und durchdringend, erinnert an unterchlorige Säure und übt, selbst wenn nur spurenweise in der Atmosphäre vorhanden, einen heftigen Reiz auf die Schleimhäute aus. — Auf der Haut verursacht das Gas ein heftiges Brennen und bewirkt rasch eine Zerstörung der Gewebe.

c) *Dichte.* — Die ersten Versuche von MOISSAN (*Compt. rend.* **109**, (1889) 862) ergaben den mittleren Wert 1.26 bei 0° und 760 mm, während die aus der D. des H und dem Atomgewicht des Fl berechnete D. 1.316 beträgt. Neue Untersuchungen, MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, (1904) 728), mit ganz reinem Fl lieferten die Dichten 1.298, 1.319, 1.313, 1.312, also als mittleren Wert 1.31 in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen. — S. auch BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 12).

d) *Spektrum.* — Wurde zuerst von SALET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, (1873) 34) untersucht. Einschließlich der von ihm beobachteten 5 Linien ergab die spätere Untersuchung von MOISSAN (*Compt. rend.* **109**, (1889) 637; *J. B.* **1889**, 368) im ganzen 13 Fluorlinien, sämtliche im roten Teile des Spektrums. Dieselben sind in Wellenlängen ausgedrückt: 744, 740 und 734 sehr schwach, 714, 704, 691, 687.5, 685.5, 683.5 schwach, 677, 640.5, 634, 623 stark. — S. auch C. DE WATTEVILLE (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1078; *C.-B.* **1906** II, 85). — Über das ultraviolette Phosphoreszenzspektrum der Fluorverbindungen: G. URBAIN u. C. SCAL (*Chem. Ztg.* **31**, (**1907**) 100).

e) *Verschiedenes.* — Für Fl ergibt sich eine negative Atomdispersion. J. H. GLADSTONE u. G. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [5] **31**, (1891) 1; *J. B.* **1891**, 337). Die Atomrefraktion ist nach FRÉD. SWARTS (*C.-B.* **1903** I, 14), je nachdem das Fl an einem gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoff haftet, verschieden; sie ist in allen Fällen sehr klein und besitzt für die Strahlen $H\alpha$, D und $H\gamma$ in gesättigten Verbb. die Werte 0.941 ($H\alpha$), 1.015 (D) und 0.963 ($H\gamma$). Die berechneten Werte für das Refraktionsäquivalent variieren nach G. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 481; *J.-B.* **1885**, 308) zwischen 0.015 und 0.044. — Der Dilatationskoeffizient: 0.00034, SPERBER (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 164). — Die Zersetzungsspannung des Fluors ist etwa 1.75 Volt. R. ABEGG u. CL. IMMERWAHR (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 142); über das Einzelpotential: W. ROY MOTT (*C.-B.* **1904** II, 936).

B. *Flüssiges Fluor.* — Hellgelbe Flüssigkeit. — Da Fl sich beim Sieden von O unter 325 mm Druck gerade verflüssigt (vgl. S. 7), wird für Fl der Sdp. —187° angenommen. Bei 210° wird es noch nicht fest. Das Spektrum zeigt keine Absorptionsstreifen. — Der Brechungsexponent des flüssigen Fluors scheint dem des Bernsteins sehr nahe zu liegen. — Das flüssige Fluor ist unmagnetisch. — Seine Kapillaritätskonstante ist geringer als die des fl. O. — Die D. des fl. Fluors wurde durch Eintauchen von auf —200° abgekühlten Körpern mit bekanntem spez. Gew. zu 1.14 ermittelt. Die Volumverminderung bei einer Abkühlung von —187° auf —210° betrug $^1/_{14}$. MOISSAN u. DEWAR (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1202; **125**, (1897) 505; **136**, (1903) 785). — Die D. des Fluors bei seinem Siedepunkt, $D.^{-187}$, ist ungefähr 1.108. J. DRUGMANN u. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 1228; *C.-B.* **1900** II, 1145). Spez. Volumen: 0.9025, Mol.-Volumen: 34.30. — Bezüglich des Siedepunktes des Fluors im Vergleich zu Chlor s. O. WALLACH u. FR. HEUSLER (*Ann.* **243**, (1887) 219).

C. *Festes Fluor.* — Gelbe bis weiße Masse (vgl. S. 7). — Der Schmp. des Fl liegt nahe bei 40° absolut: —233° (Schmp. des Sauerstoffs 38° absolut). MOISSAN u. DEWAR (*Compt. rend.* **136**, 785).

VI. Chemisches Verhalten. A. *Gasförmiges Fluor.* 1. *Gegen H, O_2, O_3 und Wasser.* — Wasserstoff verbindet sich schon in der Kälte und im Dunkeln mit Fl unter Auftreten einer sehr heißen, rotgesäumten Flamme. — Mit

Sauerstoff scheint keine Verb. einzutreten; beim Mischen der beiden Gase ist auch keine Wärmetönung bemerkbar. — Auch Ozon scheint ohne Einw. zu sein. Doch dürfte möglicherweise mit sehr konz. Ozon ein sehr unbeständiger Körper entstehen, worauf der Umstand hinweist, daß bei der Zers. des Wassers durch Fluor ein sehr intensiver Geruch auftritt, der erst allmählich in den des Ozons übergeht. Bringt man in eine mit Fluor gefüllte Platinröhre eine sehr kleine Menge W., so bildet sich durch die Zers. des letzteren Ozon in solcher Menge, daß der Inhalt der Röhre tief indigoblau gefärbt erscheint. Nach einigen Minuten wird jedoch das Ozon zerstört, die blaue Farbe nimmt ab und verschwindet schließlich ganz. MOISSAN (*Compt rend.* **109**, (1889) 637).

2. *Gegen N und N-Verbindungen; gegen Argon.* — Auf Stickstoff wirkt Fluor nicht ein. — Auch N_2O tritt mit Fluor selbst bei dunkler Rotglut nicht in Rk. Läßt man aber den Induktionsfunken auf ein Gemisch von N_2O und Fluor einwirken, so reagieren zwar beide Gase miteinander, eine flüchtige Fluorstickstoffverb. bildet sich aber nicht. — Stickstoffoxyd und Fluor reagieren sogleich miteinander unter Entflammung. Mit überschüssigem NO entsteht keine flüchtige Fluorstickstoffverb., es wird aber das NO durch die Reaktionswärme in N und O gespalten; letzterer bildet mit NO dann NO_2. Bei der Einw. von NO auf überschüssiges Fluor entsteht bei der Temperatur des fl. Sauerstoffs ein fester, weißer Körper, der sich bei steigender Temperatur in eine farblose, leicht verdampfende Flüssigkeit umwandelt. Gleichzeitig kondensiert sich bei -80^0 eine andere, farblose Flüssigkeit, welche N, Fl und O enthält. (Näheres darüber s. bei NO_2Fl.) — Stickstoffperoxyd und Fluor reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander. MOISSAN u. LEBEAU (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1573). — In Salpetersäure und in Ammoniak ruft jede Gasblase eine Zers. mit Flamme, Mischen der Dämpfe Explosion hervor. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 224; *J. B.* **1891**, 396). — Fl wirkt auf Argon weder bei gewöhnlicher Temperatur noch unter der Einwirkung des Induktionsfunkens ein. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 973).

3. *Gegen S, S-Verbindungen, Se und Te.* — Schwefel entzündet sich in Fl bei gewöhnlicher Temperatur; das entstehende, nicht mehr brennbare Prod. riecht wie Chlorschwefel, greift beim Erhitzen Glas an und ist fast reines SFl_6 (s. dort). Mit H_2S tritt Entzündung, sowie B. von HFl und Fluorschwefel, mit SO_2 Zers. und Verbrennung mit gelber Flamme ein. H_2SO_4 erleidet nur geringe Zers. — Selen und Tellur vereinigen sich mit Fl unter Feuererscheinung zu festen, kristallisierten Fluoriden.

4. *Gegen die anderen Halogene.* — Chlor verbindet sich nicht mit Fl, wohl aber Brom mit leuchtender Flamme, aber ohne starke Wärmeentw. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 224; *J. B.* **1891**, 396). (S. bei $BrFl_3$.) In Ggw. von W. wird Br durch Fl zunächst in HBrO, weiterhin in $HBrO_3$ verwandelt. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, 241; *C.-B.* **1906** I, 317, II, 1472). Fl und Cl bei niedrigen Tempp. (bis -182.5^0) vereinigen sich nicht miteinander. Das fl. Cl löst das Fl auf, aber letzteres entweicht beim Gefrierpunkt des Cl. In Ggw. von W. oxydiert dagegen Fl das Cl zu HOCl nach: $H_2O + Cl + Fl = HFl + HOCl$. Ein Teil des W. wird durch das überschüssige Fl unter Entw. von O zersetzt. LEBEAU (*Compt. rend.* **143**, (1906) 425). J und Fl vereinigen sich unter Feuererscheinung, sowie starker Wärmeentw. zu einer farblosen, an der Luft stark rauchenden Fl., die Glas heftig angreift und sich mit W. unter starkem Zischen zersetzt. (S. bei JFl_5). MOISSAN.

5. *Gegen Halogenwasserstoffsäuren.* — Beim Einleiten von Fluor in eine $50^0/_0$ige Lsg. von HFl tritt eine energische Rk. ein, wobei mitten in der

Flüssigkeit eine Flamme entsteht. — HCl, HBr, HJ werden durch Fluor unter Flammenentw. zersetzt sowohl bei Verwendung der gasförmigen als auch der in W. gelösten Säuren. Moissan.

6. *Gegen P, As und deren Verbindungen.* — Phosphor entzündet sich im Fluorgas unter B. von PFl_5; bei überschüssigem P entsteht auch etwas PFl_3. Auch Arsen reagiert unter Flammenerscheinung und B. einer farblosen, rauchenden Flüssigkeit, die hauptsächlich $AsFl_3$ enthält. P_2O_5 wird vom Fl erst bei Rotglut in Phosphorfluorid und -oxyfluorid zersetzt; PCl_5 und PCl_3 werden unter Entw. von Cl und Feuererscheinung angegriffen. Auf Phosphorpentafluorid und -oxyfluorid findet keine Einw. statt. As_2O_3 wird lebhaft und mit Flammenentw. angegriffen, desgleichen $AsCl_3$. $AsFl_3$ absorbiert unter Erwärmen Fl, was auf die Existenz eines Pentafluorids hinweist. Moissan.

7. *Gegen B, Si, C.* — Reines Bor verbrennt im Fluorgas mit leuchtender Flamme unter B. von BFl_3. — Amorphes und kristallisiertes Silicium reagiert mit Fluor energisch in der Kälte mit glänzender Lichterscheinung unter B. von $SiFl_4$. — Kohlenstoff reagiert um so leichter mit Fluor, je weniger er polymerisiert ist. Über das Verhalten des Fluors zu den verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs s. auch Moissan (*Compt. rend.* **110**, (1890) 276). Diamant wird bei Rotglut noch nicht angegriffen.

8. *Gegen Metalle.* — K, Na, Tl, Ca, Mg werden durch Fluor unter lebhaftem Erglühen in die Fluoride umgewandelt. — Al bedeckt sich in der Kälte mit einer dünnen Schicht von $AlFl_3$, bei Rotglut erfolgt energische Einw. unter Erglühen. — Fe wird langsam in der Kälte, rascher, wenn es durch Wasserstoff reduziert ist, sehr energisch bei Rotglut angegriffen. — Auch die anderen Metalle verbinden sich mit Fluor teilweise schon in der Kälte, die meisten erst bei höherer Temperatur und fast immer unter Feuererscheinung zu den entsprechenden Fluoriden. (S. diesbezüglich auch bei den einzelnen Metallen). Gepulvertes Cr und Mn verbinden sich in der Kälte nicht mit Fl, beim gelinden Erwärmen lebhaft unter Erglühen und Funkensprühen; auch Zn verbindet sich in der Kälte nicht, gelinde erwärmt dagegen mit glänzender Flamme zu $ZnFl_2$; ähnlich verhält sich Sn, das bei 100^0 unter Feuererscheinung ein weißes Fluorid gibt; Bi wird auch bei Rotglut nur oberflächlich angegriffen. Sb verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temp. unter Feuererscheinung. Pb wird bei genügender Dauer schon bei gewöhnlicher Temp. vollständig in weißes Fluorid verwandelt, beim gelinden Erwärmen tritt lebhafte Verbrennung ein. Cu wird in der Kälte nur oberflächlich angegriffen; erst bei Dunkelrotglut erfolgt Verb. unter schwachem Erglühen. Ag wird in der Kälte nur sehr langsam, bei 100^0 rascher und bei Rotglut unter Feuererscheinung, Au erst bei Rotglut langsam angegriffen. Pd reagiert bei Dunkelrotglut, Ir und Ru schon unterhalb Dunkelrotglut lebhaft mit Fluor. Pt wird bei 500 bis 600^0 unter B. von $PtFl_4$ angegriffen. — Fluor kann über Hg aufbewahrt werden, wenn man das Gefäß ruhig hält; das entstehende Quecksilberfluorid bildet nämlich eine schützende Haut, durch welche eine weitere Absorption des Gases verhindert wird. Beim Schütteln wird das Fluor leicht vom Hg aufgenommen. Moissan (*Compt. rend.* **129**, (1899) 799).

9. *Gegen Glas.* — Ganz reines und trockenes Fluor greift Glas nicht an, während auch ganz trockener HFl dasselbe angreift. Glasgefäße mit ganz reinem Fluor gefüllt, können sogar während zwei Stunden auf 100^0 erhitzt werden, ohne einen Angriff zu erleiden. Moissan (*Compt. rend.* **129**, (1899) 799). (Unterschied von Fluor und HFl.)

10. *Gegen organische Substanzen.* — Die Einw. des Fluors auf organische Substanzen ist im allgemeinen eine sehr energische, besonders bei sehr wasserstoffreichen Verbb., bei welchen vollständige Zers. unter B. von HFl und Kohlenstofffluoriden stattfindet. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224).

11. *Verschiedenes.* — Das Fluor ist außerordentlich befähigt, sich an fast alle Verbb. durch Addition anzulagern. LOUYET, MOISSAN. Vgl. Fluochloride. — Über die Ursache der großen Reaktivität des Fluorgases s. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 1, 393). — Elektrolytisch abgeschiedenes Fluor bewirkt Oxydationen. — Fl entw. aus W. Ozon (s. oben). — Bei der Elektrolyse von Chrom- und Mangansulfat in Ggw. von HFl wird mehr Chromsäure oder Mangansäure erhalten als in Ggw. der äquivalenten Menge H_2SO_4. Kobaltoxyd, das sich in schwefelsaurer Lsg. an der Anode überhaupt nicht bildet, entsteht in HFl-saurer Lsg. Die sekundäre Einw. entladener Fluorionen führt also auf oxydable Stoffe eine sehr energische Oxydationswirkung herbei. SKIRROW (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 25). S. auch bei Perjodsäure und LEVI (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 4508). — LEVI u. AGENO (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 549, 615; *C.-B.* **1907** I, 212, 526), untersuchten die elektrische Oxydation von Chromsalzen bei Ggw. von Fluorionen, ebenso die Oxydation von Sulfit zu Dithionat. Bei der Elektrolyse von $MnSO_4$-Lsg. bei Ggw. von Fluorionen entstehen reichliche Mengen von Permangansäure. Stets wirkt das Fluor potentialerhöhend.

CO und CO_2 werden nach MOISSAN von Fl in der Kälte nicht angegriffen; CS_2 entzündet sich schon in der Kälte unter B. von Schwefel- und Kohlenstofffluorid. CCl_4 entwickelt oberhalb 30° Cl und CFl_4. CN wird bei gewöhnlicher Temp. unter B. einer weißen Flamme zersetzt. Wasserfreie Borsäure reagiert ebenfalls sehr energisch bei gewöhnlicher Temp., ebenso BCl_3. SiO_2 wird schon in der Kälte unter Erglühen angegriffen, $SiCl_4$ reagiert bei 40° mit wenig leuchtender Flamme. Chloride, Bromide, Jodide und teilweise auch Cyanide werden meistens schon in der Kälte von Fl heftig angegriffen. Oxyde erglühen, soweit die gebildete Fluoridschicht die weitere Einw. nicht hindert, im Fluorgas. Sulfide, Nitride, z. B. Borstickstoff, Phosphide werden meist schon bei gewöhnlicher Temp., jedenfalls beim Erwärmen, durch Fl heftig zersetzt, Sulfate beim schwachen Glühen. Nitrate werden bei gewöhnlicher Temp. nicht verändert, auf KNO_3 wirkt Fl auch bei Dunkelrotglut nicht ein. Phosphate werden leichter angegriffen als Sulfate. K_2CO_3 wird auch nicht bei Dunkelrotglut, Na_2CO_3, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $SrCO_3$ und $PbCO_3$ dagegen schon bei gewöhnlicher Temp. unter Erglühen zersetzt. Auf Natriumborat wirkt Fl nicht ein, auf Kupfer- und Zinkborat bei Dunkelrotglut. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224).

B. *Flüssiges Fluor.* — Bei —210° vereinigt sich fl. Fluor mit H unter großer Wärmeentw. Mit fl. Luft und O ist es in allen Verhältnissen mischbar. Beim Einleiten von Fluor in fl. Luft entsteht ein weißer, sehr explosiver Körper, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, der aber wahrscheinlich ein Hydrat des Fluors sein dürfte. Bei —210° wirkt es auf trockenen O nicht ein, ebenso nicht auf W. Dagegen verbrennt Terpentinöl unter Feuererscheinung. — Schwefel bildet unter Feuererscheinung SFl_6, mit Selen tritt bei —187° eine Rk. unter Detonation ein. Jod reagiert nicht mit fl. Fluor bei —187°, ebenso nicht fl. Stickstoff. Si, C, B, S, P, Fe werden, wenn sie zuvor in sd. Sauerstoff gekühlt sind, in fl. Fluor nicht glühend, Jod wird aus KJ nicht mehr verdrängt. Kalk reagiert mit fl. Fluor sehr heftig unter Lichterscheinung. Fe reagiert nicht, ebensowenig fl. N.

Roter P und As verbinden sich mit fl. Fl unter Feuererscheinung. Sb, Kohlenstoff, kristallisiertes Si und amorphes Bor reagieren nicht. Läßt man ein Stückchen Holzkohle oder etwas Ruß in fl. Fl fallen, so erglüht die Kohle in dem Gas und erlischt dann in Berührung mit der Flüssigkeit. Na überzieht sich bald mit einer dünnen Schicht von NaFl, K reagiert anfangs nicht, verbindet sich aber nach einigen Sekunden mit dem Fl unter Explosion. KJ wird erst beim Sdp. des Fl zersetzt, wobei das J im Fl-Gas verbrennt. HgJ_2 färbt sich im fl. Fl nur gelb. $K_4Fe(CN)_6$, As_2O_3, SiO_2, B_2O_3, CaC_2, Jodoform, Zucker, Mannit, Morphin reagieren nicht, CaO dagegen gerät ins Glühen. Anthracen explodiert mit fl. Fl heftig unter Abscheidung von Kohle. Moissan u. Dewar (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1202; **136**, (1903) 785). — Über das Verhalten von Br und J gegenüber fl. Fluor vgl. auch Prideaux (*Proc. Chem. Soc.* **89**, (1906) 316; *C.-B.* **1906** I, 1524).

C. *Festes Fluor.* — Festes Fluor von 20.5° absolut (—252.5°) mit fl. Wasserstoff von derselben Temp. zusammengebracht, reagierte explosionsartig, wobei sich der Wasserstoff entzündete und die Glasgefäße zu Pulver zertrümmert wurden. Moissan u. Dewar (*Compt. rend.* **136**, (1903) 641).

VII. Atomgewicht. — Die Resultate der Untersuchungen über das Atomgewicht des Fluors sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. — Hierzu sei bemerkt, daß bei den älteren Bestimmungen von Berzelius, Louyet, Davy, Luca, Fremy, Dumas zugrunde gelegt werden die Atomgewichte Ca = 40, S = 32, O = 16, Na = 23. Die neueren Bestimmungen beziehen sich auf O = 16.

Beobachter	Atomgewicht	Bemerkungen über die Art der Bestimmung
Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* [2] **27**, (1824) 53, 167, 287).	zuerst 19.16 später 18.85	Durch Überführung von natürlichem Flußspat in $CaSO_4$.
Louyet (*Ann. Chim. Phys.* [3], **25**, (1849) 291; *J. B.* **1849**, 255).	zuerst 19.19 später 18.99	Durch Überführung von Alkali- und Erdalkalifluoriden in Sulfate.
Davy (*Trans. Roy. Soc.* **1814**, 64).	19.03	Überführung von $CaFl_2$ in $CaSO_4$.
De Luca (*Compt. rend.* **51**, (1860) 299).	18.96	Analyse der Alkali- und Erdalkalifluoride.
Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, (1856) 15).	18.85	Aus Analysen von Metallfluoriden.
Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 129; *J. B.* **1859**, 3).	18.96 (19.06, 18.99)	Durch Überführung von Alkali- und Erdalkalifluoriden in Sulfate.
O. T. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 41; **35**, (1887) 541).	19.00	Aus der Verb. $4NH_4Fl,Mn_2Fl_6$.
H. Moissan (*Compt. rend.* **111**, (1890) 570, 571).	19.05	Durch Überführung der Fluoride des Na, Ca, Ba in die Sulfate.
Jul. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 313).	19.036	Durch Überführung von CaO in $CaFl_2$.

Moissan bestimmte das Atomgewicht durch die Überführung von NaFl in das Sulfat bei fünf Versuchen zwischen 19.04 und 19.08. Die viermalige Überführung von $CaFl_2$ in $CaSO_4$ lieferte Zahlen zwischen 19.02 und 19.08, die analoge, fünfmal wiederholte Operation mit dem Baryumsalz die Zahlen 19.05 bis 19.09. Das allgemeine Mittel ergab sich (O = 16) zu 19.05. Die internationale Atomgewichtskommission nahm 1907 für Fluor das Atomgewicht 19.00 an.

Bezüglich der verwendeten Apparaturen, der Reindarstellung der Salze und der beobachteten Vorsichtsmaßregeln muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. — S. auch Gores Versuche über die Zus. der Fluorwasserstoffsäure, ferner die Berechnungen der Atomgewichte von T. E. Thorpe (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 141, 327; *J. B.* **1880**, 21) und F. W. Clarke (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 363; *J. B.* **1881**, 7), ferner die Berichte der deutschen bzw. internationalen Atomgewichtskommission (vgl. Literatur Bd. I, 1, S. 12) und L. Meyer u. Seubert (*Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig* **1883**).

VIII. Wertigkeit. — Das Fluor wird gewöhnlich als einwertiges Element angenommen, wozu die Analogie vieler Fluorverbb. mit entsprechenden

Chlorverbb., der Isomorphismus beider und die DD. verschiedener Fluorverbb. führen. — Mit dieser Annahme allein läßt sich aber die Existenz der sauren Fluoride HFl,MFl nicht erklären. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, 210 und 341) betrachtet daher das Fluor als Übergangsglied zwischen den ein- und zweiatomig wirkenden Elementen und in der HFl als zweiwertig mit dem Atomgewicht 38. Es bildet nach demselben „das unverkennbare Übergangsglied zwischen dem ganz entschieden zweiatomigen Sauerstoff und dem vorwaltend einatomig wirkenden Chlor, d. h. es zeigt weit bestimmter als Chlor das Vermögen, sich selbst zu binden und somit als bindendes Glied von zwei elektrochemisch entgegengesetzten Radikalen zu funktionieren." So gibt das Fl sehr leicht saure Alkalisalze (sie entsprechen den Hydraten K.O.H). Schon BERZELIUS zählte das so einfach zusammengesetzte saure Kaliumfluorid in dieselbe Klasse mit dem Kaliumsilicofluorid und den Blutlaugensalzen, d. h. zu den gepaarten Körpern. BLOMSTRAND. Vgl. auch KOLBE (*Kurzes Lehrb. der anorgan. Chemie, Braunschweig* **1877**, S. 154).

Der Ansicht von BLOMSTRAND schließt sich auch THOMSEN (*Wied. Ann.* **138**, (1869) 201; **139**, (1870) 217; *Ber.* **3**, (1870) 593) auf Grund thermochemischer Untersuchungen an. — Über die Annahme dreiwertigen Fluors s. bei HFl. — Über die Stellung des Fluors im periodischen System: MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 880; *J. B.* **1891**, 82).

IX. und X. Physiologisches Verhalten und Analytisches. — Vgl. unter HFl.

FLUOR UND WASSERSTOFF.

Fluorwasserstoff. Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure. HFl.

I. Bildung. — Aus Fluor und Wasserstoff; entwickelte Wärme bei der direkten Vereinigung beider nach BERTHELOT u. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **23**, (1891) 570): H + Fl (Gas) = HFl (Gas) + 38900 cal.; H + Fl (Gas) = HFl (fl.) + 45700 cal.; H + Fl (aq.) = HFl (gelöst) + 50400 cal. — HFl entsteht auch bei der Einw. von Wasserstoff auf $PbFl_2$, FREMY, oder auf AgFl, GORE, LOUYET, ferner bei der Einw. einiger Fluorverbb. wie JFl_5 auf Wasser, MOISSAN. Auch gewisse Metallfluoride werden durch W. bei gewöhnlicher Temp. oder durch Wasserdampf bei höherer Temp. unter B. von HFl zersetzt. Durch H_2SO_4 werden die Fluoride und Silicofluoride leicht unter Entbindung von HFl zersetzt. Die Rk. erfolgt bei einigen Fluoriden auch bei Anwendung von Oxalsäure, unvollständig mit HCl. — Weinsäure ist von gleicher Wirkung. E. PATERNÒ u. U. ALVISI (*Atti dei Linc. Rend.* [3] **7**, (1898) I 327, II 15). S. auch bei „Fluoride". — HFl entsteht ferner auch bei der Einw. von Fluor auf W., NH_3 und die meisten organischen Verbb. Vgl. die Eigenschaften des Fl. — Über die Entw. von HFl aus Superphosphaten s. CASALI (*Staz. sperim. agric. ital.* **28**, 509); beim Rösten fluorhaltiger Blenden s. PROST u. LECOQ (*Bulletin de l'Association belge des Chimistes* **16**, 99; *C.-B.* **1902** II, 162).

II. Darstellung. A. *Im Laboratorium.* a) *Der wasserfreien Säure.* — 1. Durch Erhitzen von $KHFl_2$. FREMY: Man bringt geschmolzenes und wieder erkaltetes

$KHFl_2$ in eine Platinretorte, befreit es durch nochmaliges Schmelzen von der letzten Spur W., fügt die Retorte luftdicht an das etwa 0.9 m lange Platinrohr eines mit Eis und $CaCl_2$ gefüllten Kühlapparats und dieses mit Hilfe eines Platinrohrs, welches mit aufwärts gerichtetem Gasentweichungsrohr versehen ist, an eine ebenfalls in der Kältemischung stehende Platinflasche. Die Fugen der gut ineinander passenden Teile des Apparats werden an den der Hitze ausgesetzten Stellen durch geschmolzenen Schwefel und Kienruß, an den kalten Stellen durch geschmolzenes Paraffin und Kienruß luftdicht geschlossen. Man erhitzt allmählich und vorsichtig, und zwar, um das gegen Ende der Dest. eintretende Stoßen möglichst zu vermeiden, vorzüglich die Seitenwandungen der Retorte; wenn der Boden der Retorte rotglüht, ist die Operation beendet. — Um Spuren übergerissener Salze zu entfernen, wird die erhaltene Säure nochmals aus w. W. von nicht mehr als 39° rektifiziert, ohne daß man sie dabei der Luft aussetzt. GORE.

Darstellung von $KHFl_2$ (vgl. Bd. II, 1, S. 90): Zu 1 bis 2 kg einer reinen, wss. 40- bis 50%igen HFl setzt man die zur B. des sauren Salzes notwendige Menge an reinem K_2CO_3 in einer Silberschale zu, wobei sich nach und nach das Salz in kleinen, durchsichtigen Kristallen abscheidet. — Das zwischen Filterpapier und hierauf im Vakuum getrocknete Salz wird nun rasch in den Pt-Apparat gebracht und anfangs langsam destilliert, die zuerst übergehende, möglicherweise noch Spuren von W. enthaltende Säure verworfen, das Destillat dann in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. In 1½ Stunden kann man 400 g HFl erhalten. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224). Bezüglich der Apparatur und der Einzelheiten der Durchführung vgl. im Original. — O. RUFF u. IPSEN (*Ber.* **36**, (1903) 1177) trocknen das $KHFl_2$ im Vakuum bei 160° über geschmolzenem NaOH und fangen die Säure in einem Kupferballon auf. S. auch O. RUFF u. W. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 673).

b) *Der wässerigen oder doch nicht völlig wasserfreien Säure.* — 1. Man erhitzt 1 T. gepulverten, siliciumdioxydfreien Flußspat in einer Retorte von Platin oder Blei, welche letztere nicht mit Zinn gelötet sein darf, mit 2 T. konz. H_2SO_4 und fängt die Säure in einer durch Eis kalt gehaltenen Vorlage von Platin oder Blei auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. P. S. STUART (*Am. Chemist* **2**, (1872) 384; *J. B.* **1872**, 188) setzt, um die B. einer harten, aus der Pt-Retorte schwer zu entfernenden Masse zu verhindern, bei der Darst. aus Flußspat und H_2SO_4 dem ersteren die gleiche Menge Gips zu. — 2. Man erhitzt 1 T. Kryolith mit 2½ T. H_2SO_4 in demselben Apparat. LUBOLDT (*J. prakt. Chem.* **76**, 330; *J. B.* **1859**, 105). — 3. Man erhitzt trocknes Chromfluorid, wie es durch Auflösen von frisch gefälltem Chromioxyd in wss. HFl und Abdampfen bis zur Trockne erhalten wird. GORE.

Soll wss. HFl erhalten werden, so läßt man den Hals der Retorte oder das Gasleitungsrohr ganz wenig in W. eintauchen, oder man stellt in die aus Blei gefertigte Vorlage eine Platinschale mit W., welche den HFl-Dampf rasch absorbiert. S. A. STROMEYER (*Ann.* **100**, 96; *J. B.* **1856**, 723); H. BRIEGLEB (*Ann.* **111**, 380); DEXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, (1866) 110; *J. B.* **1866**, 139). — Einen gußeisernen Apparat benutzt W. HEMPEL (*Ber.* **18**, (1885) 1434).

Über Vorrichtungen zur Dest. der HFl s. bei d, α) Reinigung.

B. *Technische Darstellung.* — In Pennsylvanien wird HFl durch Einw. von H_2SO_4 auf Flußspat in gußeisernen Gefäßen und Absorption der Gase durch W. dargestellt. Der Transport erfolgt meist in Bleigefäßen, bei denen die Bleibleche an den Nähten nur aneinanderstoßen und in der Wasserstoffflamme gelötet sind. Reine Säure für analytische Zwecke wird in Ceresinflaschen versendet. K. F. STAHL (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 225). — Bei einem Verfahren von LUDWIG MEYER (*D. R.-P.* 142931, (1900); *C.-B.* **1903** II, 168) wird das aus Flußspat und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. hergestellte Gemisch auf einem Fahrgestell in flachen Schichten ausgebreitet und hierauf in einer von außen beheizten und geeignet temperierten Retorte erhitzt, wobei der Prozeß sehr gleichmäßig und die Aufschließung vollständig verlaufen soll.

C. *Reinigung, Aufbewahrung, Transport.* α) *Reinigung.* — Enthält der Flußspat, wie dies meistens der Fall ist, SiO_2, so geht $SiFl_4$ mit HFl über, welches sich

schon aus dem kalten Gemisch in Blasen entwickelt, und daher nach H. Rose durch mehrtägiges Stehen der Mischung vor der Dest. meistenteils entfernt wird. Eine wss. Lsg. von KFl oder KOH, welche man in Si-haltige HFl eintropft, fällt K_2SiFl_6, von dem man die klare Fl. abgießt und destilliert. Berzelius. A. Stromeyer. Enthält der Flußspat Bleiglanz oder Schwefelkies, so gehen SO_2 und H_2S über, die sich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen. Berzelius. Käufliche wss. HFl enthält gewöhnlich H_2SO_4 und SO_2, H_2SiFl_6, HCl, As, Fe, Ca, Pb und andere feuerbeständige Stoffe. Nach K. F. Stahl (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 225; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, 415) enthält die HFl des Handels 39.6 bis 54.2% HFl, 2.7 bis 14.9% H_2SiFl_6 und 0.8 bis 4.0% H_2SO_4. — Über die Verunreinigungen der HFl des Handels vgl. ferner Comboni u. Mangato (*J. B.* **1893**, 2052) und R. Benedikt (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 881).

Ein kleiner Bleigehalt wird aus starker Säure nicht durch H_2S, aber teilweise durch HCl oder H_2SO_4 gefällt. As wird nur dann durch H_2S vollständig gefällt, wenn die Fl. weniger als 40% wasserfreie Säure enthält. Zur Reinigung verdünnt man, bis der Gehalt an Säure weniger als 40% beträgt, leitet überschüssigen H_2S ein, um SO_2 und As zu entfernen, setzt etwas mehr K_2CO_3 hinzu, als zur Neutralisation des vorher ermittelten Gehaltes an H_2SO_4 und H_2SiFl_6 erforderlich ist, gießt die Fl. vom Bodensatz ab, entfernt noch zurückgebliebenen H_2S durch vorsichtigen Zusatz von Ag_2CO_3, AgFl oder Ag_2O und destilliert aus einer Bleiretorte mit Platinkühlrohr, die man in ein auf 160 bis 240° erwärmtes Ölbad stellt. Berührung der reinen Säure mit Blei ist zu vermeiden. Gore.

Über die Darst. von reiner HFl s. auch Thorpe u. Hambly (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 163), welche die unreine HFl zunächst mit $KMnO_4$ behandeln, dann in $KHFl_2$ umwandeln, dieses trocknen und in der Wärme in einem Pt-Apparat zersetzen, ferner A. H. Allen (*Analyst* **21**, (1896) 87; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 388), Blount (*Analyst* **21**, (1896) 87), Hamilton (*Chem. N.* **60**, (1889) 252). — Nach Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224) wird von einem bestimmten Volumen käuflicher HFl ein Viertel mit einer aus $KHCO_3$ hergestellten Lsg. von K_2CO_3 neutralisiert, mit der Hauptmenge der Säure vereinigt und aus dem Ölbade bei 120° destilliert. Man erhält dabei eine Si-freie HFl. Vgl. auch Deussen (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 304). — Über Vorrichtungen zur Dest. der HFl bzw. zur Darst. von reiner Flußsäure: W. Hempel (*Ber.* **18**, (1885) 1434); C. Craig (*Chem. N.* **60**, (1889) 227) und R. Hamilton (*Chem. N.* **60**, (1889) 252). — Kolbe (*Kurzes Lehrb. der anorg. Chemie, Braunschweig* **1877**, 153) empfiehlt einen Apparat, bestehend aus einem Bleizylinder mit starkem, gleich einer Kappe übergreifenden Bleideckel und mit seitlicher Durchbohrung zur Aufnahme des gebogenen Platinrohrs, welches mit Kitt so einzukitten ist, daß es etwa 2 cm in das Innere des Zylinders hineinragt. Einen aus Pb hergestellten Apparat empfiehlt auch Städeler (*Ann.* **87**, (1853) 138). S. auch Stromeyer (*Ann.* **100**, (1856) 96) und Briegleb (*Ann.* **111**, (1859) 380).

β) *Aufbewahrung und Transport.* — Guttapercha wird selbst von rauchender wss. HFl nicht merklich angegriffen, daher dienen Gefäße davon zum Aufbewahren der Säure. Städeler (*Ann.* **87**, 137; *J. B.* **1853**, 333). 70%ige Säure, die 5.76% H_2SO_4 enthielt, ließ sich nicht in Guttaperchaflaschen bewahren, diese Säure verwandelte Filtrierpapier sofort in eine Gallerte. Die wss. Säure greift vulkanisierten Kautschuk wenig an. Gore. — Über die Aufbewahrung und den Transport von HFl in Gefäßen aus Blei und in Ceresinflaschen s. die oben gebrachten Angaben von Stahl (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 225). (Vgl. unter B., S. 14). E. Militz (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 554) schlug zur Aufbewahrung von Metallfluoriden und HFl Glasflaschen, die innen mit Guttapercha überzogen sind, vor, R. Benedikt (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 881) Flaschen aus reinem Hartgummi, E. Hart (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 444) Gefäße aus Paraffin, Wachs oder Ceresin; dem Ceresin ist wegen seines hohen Schmelzpunkts der Vorzug zu geben. Nach W. C. Heräus (*Z. angew. Chem.* **8**, (1895) 434) hinterläßt absolut reine, längere Zeit in Hartgummiflaschen aufbewahrte HFl einen nicht unbeträchtlichen Verdampfungsrückstand. Er empfiehlt Flaschen aus Paraffin, mit welchen gute Erfahrungen gemacht wurden. — Ein Transportgefäß aus Blei für HFl wurde von J. L. C. Eckelt (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 17) angegeben. — Zur Entnahme von kleinen Mengen HFl für analytische Zwecke empfahl A. Gwiggner (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 671) ein aus Hartgummi gefertigtes Tropffläschchen.

III. Physikalische Eigenschaften. a) *Der wasserfreien Säure.* — Die völlig wasserfreie Säure ist eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Fl., die an der Luft stark raucht und begierig W. anzieht. (Vgl. bei b.) $D.^{12.6}_{12.6}$ 0.9879. Bei —34°5 ist die Säure noch völlig beweglich und

raucht dann wenig. Sdp. (nicht weit über 15°, BERZELIUS), 19°4; Dampfspannung bei 15°5: 394 mm, beim Öffnen eines mit HFl von dieser Temp. gefüllten Gefäßes entweicht ein Dampfstrahl. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Flüssige HFl erstarrt nach K. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **7**, (1886) 371) bei —102.5° zu einer kristallinischen, durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temp. weiß und undurchsichtig wird. Der Schmp. derselben liegt bei —92.3°. — Der Dampf ist farblos und durchsichtig, sehr ätzend und giftig. Schon der Dampf macht Schmerzen unter den Nägeln, kleine Tropfen (selbst der wss. Säure) machen auf der Haut weiße, heftig schmerzende Flecke, die sich in eine Eiterblase erheben und oft Wundfieber veranlassen. Ätzlauge, dann erweichende Umschläge und Öffnen der Eiterblasen sind hiergegen wirksam. Rötet stark Lackmus. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die wasserfreie, fl. Fluorwasserstoffsäure leitet den elektrischen Strom nicht. L. BLEEKRODE (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 161), HITTORF (*Pogg.* Ergbd. **4**, (1854) 374). — Über die Bildungswärme von HFl s. S. 13. — Über Dampfdichte und Molekulargröße vgl. unter VI), S. 20. — Flüssige HFl ist ein gutes Lösungsmittel für KFl, NaFl, KCl, NaBr, $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$, K_2SO_4, Acetamid, Harnstoff. Weniger l. sind $BaFl_2$, $CuCl_2$, AgCN; unl. sind $CaFl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $FeCl_2$, HgO, $PbFl_2$, met. Mg. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 2, Anm.).

b) *Der wasserhaltigen Säure.* — HFl wird von W. in großer Menge gelöst. — Die wasserfreie Säure zieht an feuchter Luft W. an, raucht dabei und erhitzt sich bis zum Kochen. Die konz. wss. Säure raucht an der Luft.

Lösungswärme des HFl in W. und *Verdünnungswärme* verschieden konz. wss. Lsgg. nach GUNTZ (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1659):

HFl (Gas) + große Wassermenge	=	+ 11800 cal.
HFl (fl.) + „ „ (17°)	=	+ 4560 „
Die Vergasungswärme der fl. Säure	=	— 7240 „

Zus. der Flüssigkeit		
ursprünglich	schließlich	Wärmeentwicklung
HFl wasserfrei	HFl, 400 H_2O	+ 4560 cal.
„ 0.50 H_2O	„	+ 2050 „
„ 1.67 „	„	+ 720 „
„ 2.25 „	„	+ 450 „
„ 6.51 „	„	+ 100 „
„ 12.03 „	„	fast 0 „

Ihr spez. Gew. kann bei einem gewissen Wassergehalt bis zu 1.25 steigen. H. DAVY. Konz. wss. Säure wird beim Erhitzen durch Säureverlust schwächer. — Mit W. verdünnte Säure wird durch Abdestillieren eines Teils konzentrierter, bis sie bei 120° Sdp. 1.15 spez. Gew. und 35.37% HFl unverändert überdestilliert. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 257; *Berzel. J. B.* **24**, 80). Der Gehalt des Rückstandes an Fluorwasserstoff beträgt, wenn er konstant geworden, zwischen 36 und 38%, ohne daß ein bestimmtes Hydrat erhalten wird. An der Luft neben H_2SO_4 und Ätzkalk verliert diese Säure an Gehalt, unter denselben Umständen wird eine Säure von 31,6% stärker, bis in beiden Fällen ein Rückstand mit 32.5 bis 32.7% HFl bleibt, welcher sich dann als Ganzes verflüchtigt. ROSCOE (*Ann.* **116**, 218; *J. B.* **1860**, 65). — Nach GORE beträgt die stärkste durch Destillation herstellbare wss. HFl 48.17%, Sdp. 125 bis 125.5°. — Die fraktionierte Destillation liefert bei verdünnter HFl zuerst Fraktionen, die schwächer und dann solche, die stärker sind als die Ausgangslsg.; bei konz. HFl besteht das umgekehrte Verhältnis. Durch wiederholte Dest. gelingt es, zu einer Säure von konstanter Zus. und konstantem Sdp. zu kommen. Bei

750 mm und 111° wurde auf diese Weise HFl von 43.2°/₀ hergestellt, D.[18] 1.138. Deussen (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 297).

Spez. Gew. wss. Lsgg. von HFl. J. L. C. Eckelt (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 225).

°Bé.	Spez. Gew.	°/₀ HFl	°Bé.	Spez. Gew.	°/₀ HFl	°Bé.	Spez. Gew.	°/₀ HFl
1	1.0069	2.32	16	1.1239	32.78	31	1.2716	66.61
2	1.0139	4.04	17	1.1326	35.15	32	1.2828	68.76
3	1.0211	5.76	18	1.1415	37.53	33	1.2943	70.91
4	1.0283	7.48	19	1.1506	39.91	34	1.3059	73.06
5	1.0356	9.20	20	1.1598	42.29	35	1.3177	75.21
6	1.0431	10.92	21	1.1691	44.67	36	1.3298	77.36
7	1.0506	12.48	22	1.1786	47.04	37	1.3421	79.51
8	1.0583	14.04	23	1.1883	49.42	38	1.3546	81.66
9	1.0661	15.59	24	1.1981	51.57	39	1.3674	83.81
10	1.0740	17.15	25	1.2080	53.72	40	1.3804	85.96
11	1.0820	18.86	26	1.2182	55.87	41	1.3937	88.10
12	1.0901	21.64	27	1.2285	58.02	42	1.4072	90.24
13	1.0983	24.42	28	1.2390	60.17	43	1.4211	92.39
14	1.1067	27.20	29	1.2497	62.32	44	1.4350	94.54
15	1.1152	29.98	30	1.2605	64.47	45	1.4493	96.69

S. auch J. Zellner (*Monatsh.* 18, (1897) 749), welcher auch Vorrichtungen zum Abmessen von HFl-Lsgg. beschreibt.

Zur Bestimmung der D. verwendet Zellner Hartgummipyknometer mit abschraubbarem Boden. Bei mindergrädiger HFl kann man einen Senkkörper verwenden, dessen metallener Kern mit einer Schicht Hartpech überozgen ist.

Gehalt wss. Flußsäurelsgg. bei 20° C. Winteler (*Z. angew. Chem.* 15, (1902) 33).

°/₀ HFl	Spez. Gew.	°Bé	°/₀ HFl	Spez. Gew.	°Bé
1	1.003	0.5	26	1.092	12.0
2	1.007	1.0	27	1.095	12.4
3	1.011	1.5	28	1.098	12.7
4	1.014	2.0	29	1.101	13,1
5	1.018	2.5	30	1.104	13.4
6	1.023	3.0	31	1.106	13.7
7	1.027	3.5	32	1.109	14.1
8	1.030	4.0	33	1.112	14.4
9	1.035	4.5	34	1.114	14.7
10	1.038	5.0	35	1.117	15.0
11	1.041	5.5	36	1.120	15.4
12	1.045	6.0	37	1.122	15.7
13	1.049	6.5	38	1.125	16.0
14	1.052	7.0	39	1.127	16.3
15	1.055	7.5	40	1.130	16.5
16	1.059	8.0	41	1.133	16.8
17	1.062	8.4	42	1.136	17.2
18	1.066	8.8	43	1.138	17.5
19	1.069	9.3	44	1.141	17.8
20	1.072	9.7	45	1.143	18.1
21	1.076	10.1	46	1.146	18.4
22	1.079	10.5	47	1.149	18.7
23	1.082	10.9	48	1.152	19.0
24	1.086	11.3	49	1.154	19.3
25	1.089	11.7	50	1.157	19.5

Die Bestimmung des Gehaltes der Lsgg. an HFl erfolgte durch Titration mit Normalalkali unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator; Lackmus oder Methylorange sind nicht verwendbar. Die erhaltenen Resultate weichen von den von Eckelt angegebenen nicht unerheblich ab. Winteler.

Über die Dichten wss. HFl-Lsgg. s. auch Hart (*Z. anal. Chem.* 29, (1900) 444).

Inversionsgeschwindigkeit. — Von E. Deussen (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 300, 408) ermittelt. Die *Inversionskonstante* ist rund 17mal kleiner als die von Ostwald für HCl gefundene. Zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit findet bezüglich der HFl ein genauer Parallelismus statt. Die Inversionskonstante

für eine $\frac{n}{1}$- (bzw. 0.5 n-)HFl ist 5.7, welcher Wert sich dem für eine $\frac{n}{1}$-Monochloressigsäure gefundenen (von 4.7) nähert. Da die Konstante für eine $\frac{n}{1}$-Phosphorsäure (nach Ostwald) 6.0 ist, liegt der für HFl gefundene Wert zwischen dem für Monochloressigsäure und Phosphorsäure, und zwar dem der letzteren Säure sich nähernd. Die Fluorwasserstoffsäure ist also nur um ein geringes schwächer als die Phosphorsäure. Die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit verd. HFl-Lsgg. (0.005 n bis 0.10 n) ergab, daß die Inversionskonstante der HFl sich in ihrem Verhalten derjenigen der schwach dissoziierten Ameisensäure anschließt und nicht den Typus der zweibasischen H_2SO_4 besitzt. Es ist daher anzunehmen, daß die HFl weder eine ausgesprochen einbasische noch ausgesprochen zweibasische Säure vorstellt; sie nimmt eine Zwischenstellung ein. Hinsichtlich des Einflusses von Neutralsalzen auf den Gang der Inversion mit HFl gleicht dieselbe den schwachen Säuren sowohl wie den zweibasischen. (Der zu optischen Zwecken dienende, sehr reine Flußspat von Zeiss (Jena) kann geschliffen als Verschlußplättchen beim Polarisieren HFl-haltiger Lsgg. benutzt werden.) Deussen.

Leitfähigkeit. — Nach den Messungen von J. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* I, 158) über die Verdrängung der HFl aus ihrer Natriumverb., aus welcher derselbe eine sehr geringe Avidität der HFl berechnete (vgl. später), ist ein kleiner Wert des molekularen Leitvermögens zu erwarten. Die Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 303) ergaben, daß während Chlorwasserstoffsäure bei der Verdünnung v = 4 die Leitfähigkeit 78.9 aufweist, die der HFl etwa zwölfmal geringer ist. Sie entspricht ungefähr der selenigen Säure und ist noch schwächer als Monochloressigsäure. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Thomsens Messungen überein. Da die verwendete HFl etwas H_2SiFl_6 enthielt, sind die erhaltenen Resultate etwas unsicher, doch kann nach Ostwald der mögliche Fehler 3 bis 5% nicht übersteigen. Nach den Messungen ist die Fluorwasserstoffsäure von den drei andern Halogenwasserstoffsäuren wesentlich verschieden; man kann aber die HFl nicht als zweibasische Säure, H_2Fl_2, auffassen. Ostwald. — Leitfähigkeitsmessungen von HFl wurden ferner von R. Abegg, Fox u. Herz (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 135) angegeben. Die von Fox erhaltenen Resultate weichen von jenen von Ostwald sowie auch von den neuen Messungen Deussens (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 312) ab. Letzterer führte Messungen bei 25° und 0° mit sorgfältig bereiteter, vollkommen reiner HFl aus.

Nach von A. Speranski (*J. russ. phys. Ges.* [1] **24**, (1892) 304; *J. B.* **1892**, 227) durchgeführten Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen einiger Fluorverbb. in wss. Lsgg. ist die HFl dem Fe_2O_3 gegenüber erheblich (etwa dreimal) schwächer als die Chlorwasserstoffsäure. (Vgl. die Angaben von Deussen und über die Avidität bei Neutralisationswärme S. 19).

Leitfähigkeit von wss. HFl-Lsg. bei 0° und 25°.

	Deussen		Ostwald		Deussen		Ostwald
v	$\mu_0{}^0$	$\mu_{25}{}^0$	$\mu_{25}{}^0$	v	$\mu_0{}^0$	$\mu_{25}{}^0$	$\mu_{25}{}^0$
1	18.94	24,46		64	61.55	80.7	78.6
2	20.42	26.17		128	81.2	106.7	104.7
4	23.57	29.88	29.6	256	105.8	140.8	138
8	28.30	36.21	35.8	512	135.8	181.5	177
16	36.60	46.37	44.3	1024	173	230	224
32	47.39	60.8	59.5				

Die Messungen von Fox ergaben:

v =	2.51	5.02	10.04	20.08	40.16	160.64	642.54	1285
$\mu_{25}{}^0$ =	24.8	31.2	38.2	54.3	68	120.3	189	239

Bildet man die Differenzen der aufeinanderfolgenden Leitfähigkeitszahlen bei 25°, so steigen die nach den Zahlen von Ostwald und Deussen erhaltenen Reihen gleichmäßig an, die nach Fox unregelmäßig, woraus sich ein störender Einfluß bei den Messungen von Fox ergibt. Deussen. S. auch Walden (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 58); Kohlrausch u. Steinwehr (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 581).

Dissoziation. — Aus den angegebenen molekularen Leitfähigkeitswerten bei 25° berechnete Deussen (a. a. O.) den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\mu v}{\mu \infty}$ und die Dissoziationskonstante K. Nach Walden (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 58) beträgt für NaFl $\mu_{v=1024}$: 97.3. Durch Abzug der Leitfähigkeit des Na-Ions 51 (bei 25°) und Addition

der des H-Ions 347 berechnet DEUSSEN $\mu_{\infty HFl}$: 393.4. In der folgenden Tabelle bedeutet v die Verdünnung, α den Dissoziationsgrad, K_1 und K_2 die Dissoziationskonstante berechnet nach $K_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ und $K_2 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}}$ (Formel von RUDOLPHI (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 385).

v	α	10^2K_1	10^2K_2	v	α	10^2K_1	10^2K_2
1	0.062	0.410	0.410	64	0.205	0.0826	0.661
2	0.067	0.241	0.340	128	0.27	0.0780	0.883
4	0.076	0.156	0.313	256	0.36	0.0791	1.266
8	0.092	0.117	0.330	512	0.46	0.0765	1.732
16	0.118	0.0987	0.395	1024	0.58	0.0782	2.502
32	0.155	0.0888	0.503				

Die Formel von VAN'T HOFF (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 301 scheint hier zur Berechnung weniger geeignet zu sein, besser dagegen die von OSTWALD und von RUDOLPHI.

Der Dissoziationsgrad nimmt mit steigender Verdünnung zu. Bei einer Verdünnung von 1 Mol. HFl in 1000 l ist die Säure erst zur Hälfte dissoziiert. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der HFl vermag derzeit nicht eine Erledigung der Frage, ob die Säure zweibasischer Natur ist oder aus Doppelmolekülen besteht, herbeizuführen. DEUSSEN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 300, 314, 315).

Uber die Stärke der HFl vgl. auch WINTELER (*Z. angew. Chem.* **13**, (1902) 33); JAEGER (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 33) und unten bei Neutralisationswärme.

Thermochemisches. — Über *Bildungswärme* und *Lösungswärme* in W. vgl. oben S. 13 u. 16.

Neutralisationswärme. — Dieselbe ist bedeutend größer als die der HCl, HBr, HJ, selbst größer als die der H_2SO_4 (um fast 4%). (NaOH aq. HFl aq.) = 16272 cal. Ferner zeigt die HFl ein von HCl abweichendes Verhalten, insofern als die nach beendeter Neutralisation durch einen Überschuß der Säure entstehende Wärmeabsorption bei der HFl ziemlich beträchtlich ist. Während für die entsprechende Rk. der übrigen H-Säuren eine Wärmeabsorption von nur 2 bis 4‰ der Neutralisationswärme auftritt, ist (NaFl,HFl aq.) = —288 cal. Bei Untersuchung der Rkk. von HFl auf NaCl und von HCl auf NaFl ergab sich (NaCl aq., HFl aq.) = +100 cal. und (NaFl aq. HCl aq.) = —2362 cal. Aus diesen Werten läßt sich angenähert die Avidität der HFl ableiten. Bei der Einw. von 1 Aeq. HCl auf 1 Aeq. NaFl wird 0.95 Aeq. der letzteren zersetzt, während umgekehrt 1 Aeq. HFl nur 0.05 Aeq. HCl aus dem NaCl ausscheidet. Man erhält somit für die *Avidität* der Fluorwasserstoffsäure den Wert 0.05. Diese ist also sehr klein gegen diejenige der anderen Halogenwasserstoffsäuren und beträgt etwa nur 5 bis 6% derselben. Da die Avidität von HCl, HBr, HJ mit wachsendem Mol.-Gew. der Säure abnimmt, sollte man annehmen, daß die HFl, welche das kleinste Mol.-Gew. hat, auch die größte Avidität zeigen würde; es ist aber das Umgekehrte der Fall. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* I, 157). (Vgl. bei Leitfähigkeit, S. 18).

Neutralisationswärme von HFl mit NH_3 (bzw. die Bildungswärme von NH_4Fl) nach GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 5; *J. B.* **1884**, 219; *Compt. rend.* **97**, (1883) 1483):
NH_3 (1 Aeq. in 2 Liter) + HFl (1 Aeq. in 2 Liter) = NH_4Fl (gelöst) + ... 15200 cal.
NH_3 (Gas) + HFl (Gas) = NH_4Fl (fest) .... + 37300 cal.
NH_3 + HFl (fl.) = NH_4Fl .... + 30100 cal.

Bezüglich der Neutralisationswärmen von HFl mit KOH, CaO, SrO, BaO, MgO, PbO, Ag_2O s. GUNTZ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 256, 1483, 1558; **98**, (1884) 819), mit Thonerde und Beryllerde s. E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 259), mit den Sesquioxyden des Fe, Cr und V s. E. PETERSEN (*Ber.* **21**, (1888) 3257). Über die Bildungswärme der Fluoride aus gasförmigem HFl und den Chloriden und Sulfaten s. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 5; *J. B.* **1884**, 219). Ferner s. über die Bildungswärme der Fluoride auch G. MARTIN (*Chem. N.* **89**, (1904) 49; *C.-B.* **1904** I, 565).

c) *Hydrat der HFl.* — LOUYET hielt die aus Flußspat mit Hilfe von H_2SO_4 dargestellte Säure für ein Hydrat und die durch wasserfreie Phosphorsäure daraus abzuscheidende wasserfreie Säure für ein bei —12° nicht verdichtbares Gas. FREMY (welcher die wasserfreie Säure bei gewöhnlicher Temp. gasförmig, in der Kältemischung verdichtbar fand), PFAUNDLER und vorzüglich GORE widerlegen diese Angaben.

Vierzigprozentige HFl erstarrt bei —32° nicht, auch nicht wenn sie mit 1/2 Vol., unvollständig, wenn sie mit 3/4 Vol. W. verd. ist; mit dem gleichen Vol. vermischt, gefriert

sie vollständig, ohne daß dabei Säuredampf bemerkbar wird. Schon ein geringer Gehalt an Fluorwasserstoff erniedrigt den Gefrierpunkt des W. stark. GORE.

R. METZNER (*Compt. rend.* **119**, (1894) 682) hat mit wachsenden Mengen W. versetzte, wasserfreie HFl stark abgekühlt. Eine 70%ige Säure wird bei —70° noch nicht fest. Erst bei einer 5%igen Säure treten bei —45° Kristalle auf, welche 52.3% HFl enthalten und der Formel HFl,H_2O entsprechen. Ein anderes Hydrat konnte nicht erhalten werden. — Spezifische Wärme der Lsgg. des HFl-Hydrats, von 1 Aeq. in 1 Liter: 0.949, von 0.5 Aeq. in 1 Liter: 0.976. GUNTZ (*Compt. rend.* **98**, (1884) 428).

IV. Zusammensetzung und Molekulargröße. — 100 T. HFl, mit überschüssigem CaO abgedampft, vermehren dessen Gewicht um 54.99 und 55.267 T. (ber. 55.00). GORE. — Erhitzt man 1 Vol. Wasserstoff mit der äquivalenten Menge AgFl, worin 19 Gewichtsteile Fl vorhanden sind, so erhält man 2.005 Vol. HFl. Dieser enthält also auf 1 Gewichtsteil H 19 Gewichtsteile Fl und sein spez. Gew. ist das Zehnfache des Wasserstoffs. GORE.

MOISSAN (*Compt. rend.* **130**, (1900) 544) hat die Zus. des HFl durch Messung der bei der elektrolytischen Zers. auftretenden Gase bestimmt. Der an der Kathode auftretende H entsprach dem Volumen nach dem freiwerdenden Fl, dessen Menge aus dem gemessenen Volumen des durch Einw. desselben auf das W. gebildeten O berechnet wurde. Umgekehrt wurde auch ein bestimmtes Volumen Fl auf W. zur Einw. gebracht, der entwickelte O gemessen und der gebildete HFl titrimetrisch bestimmt; mit Zuhilfenahme der D. konnte nun HFl dem Volumen nach berechnet werden. Beide Wege führten zu dem schon bekannten Resultate, daß 1 Volumen Fluor sich mit einem Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Fluorwasserstoff vereinigt:

Vol. des Fluors	Vol. des Sauerstoffs		Vol. des HFl	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
12.5 ccm	6.40	6.25	24.49	25.00
14.7 „	7.24	7.35	30.02	29.40
20.8 „	10.70	10.40	39.60	41.60

Das Mol.-Gew. des gasförmigen HFl (H = 1) ergab sich zu 39.32, entsprechend der Formel H_2Fl_2, nach welcher das Fl als dreiwertig betrachtet werden müßte: H — Fl = Fl — H. J. W. MALLET (*Am. Chem. J.* **3**, (1878) 189; *J. B.* **1878**, 10). — Diese Molekulargröße gilt aber nach T. E. THORPE u. F. J. HAMBLY (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 765; *J. B.* **1888**, 129) höchstens für niedrige Temperaturen, während für höhere Wärmegrade die Formel HFl besteht (gefunden M = 20.58 bei 88.3°). — Die DD. des HFl entspricht beim Sdp. (19°) einem Mol.-Gew. zwischen $(HFl)_4$ und $(HFl)_3$, sinkt mit steigender Temp., bis sie bei 88° auf die Formel HFl stimmt. THORPE u. HAMBLY (*J. Chem. Soc.* **55**, 163; *J. B.* **1889**, 129).

Dampfdichte von HFl nach THORPE u. HAMBLY (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 163).

Temp.	Dampfdruck in mm	Spez. Gew. (Luft = 1)	Mol.-Gew.	Temp.	Dampfdruck in mm	Spez. Gew. (Luft = 1)	Mol.-Gew.
26.4°	745	1.773	51.18	38.7°	751	1.021	29.46
27.8	746	1.712	49.42	39.2	743	1.002	28.94
29.2	750	1.578	45.54	42.8	741	0.910	26.26
32.0	743	1.377	39.74	47.3	745	0.823	23.67
33.1	750	1.321	38.12	57.5	750	0.737	21.28
33.8	758	1.270	36.66	69.4	746	0.726	20.96
36.3	739	1.115	32.20	88.1	741	0.713	20.58

S. auch GORE (*J. Chem. Soc.* **22**, (1869) 369). Versuche über das Verhalten von HgO zu Flußsäure führten A. JAEGER (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 28) zu dem Schlusse, daß H_2Fl_2 als die Molekularformel der Fluorwasserstoffsäure anzunehmen sei. Vgl. auch VERNON (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 179). Aus kryoskopischen Versuchen glaubten PATERNÒ u. PERATONER (*Atti dei Linc.* [5] **6**, (1895) 606) folgern zu können, daß der HFl die doppelte Molekulargröße zukommt, da HFl halb so große Gefrierpunktserniedrigungen als die Chlorwasserstoffsäure verursacht. Auch ABEGG (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 137) schließt aus Gefrierpunktsbestimmungen von HFl und H_3BO_3 auf die bimolekulare Formel H_2Fl_2. — Nach

Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg,* **1869**, 210 u. 341) kommt der Säure die Formel H — Fl_2 — H zu, nach welcher das Fluor bivalent wäre (s. bei Fluor, Wertigkeit). — Aus der Wärmeentwicklung, welche bei der Einw. von HFl auf Siliciumdioxyd in wss. Lsg. stattfindet, und welche proportional der Menge der HFl steigt, bis auf 1 Mol. SiO_2 8 Mol. HFl verbraucht sind, bei HFl über diese Menge hinaus aber viel geringer wird, schließt Jul. Thomsen, daß sich die HFl dem Siliciumdioxyd gegenüber als einbasische Säure: $H.Fl_2H$ verhält. Walden (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 61) folgert auf Grund von Analogien in dem Verhalten der Chloride und der Fluoride, daß die Fluorwasserstoffsäure in verd. wss. Lsg. nicht als eine zweibasische Säure reagiert, sondern ein einfaches, einbasisches Molekül HFl repräsentiert. Vgl. auch bei Leitfähigkeit, S. 18.

V. Chemisches Verhalten der gasförmigen und wäßrigen Fluorwasserstoffsäure. a) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt, Anoden von Platin, H. Davy, oder Palladium werden unter B. von Metallfluorid angegriffen; bei Anwendung einer Goldanode findet kaum Leitung statt, doch bedeckt sich dieselbe allmählich mit einem rötlichbraunen Überzuge und an den Rändern mit einigen grünen, an der Luft rot werdenden Kristallen. Anoden von dichter Gaskohle zerbröckeln bald, solche von Holzkohle zerbrechen schon bei bloßem Eintauchen und zerspringen beim Durchleiten des Stroms sehr heftig. Ein besonderer Geruch war über der Anode nicht wahrzunehmen, doch entwickelte sich beim Herausnehmen aus der Fl. neben dem starken Geruch der Säure ein schwach chlorähnlicher Geruch. Gore. — Bei der Elektrolyse unter Anwendung von Kohlenelektroden entwickelt sich an der Kathode wenig Wasserstoff; in konz. Lsg. wird die Anode bald brüchig. — Vgl. auch bei B. und Darst. des Fl. — A. Bartoli u. G. Papasogli (*Gazz. chim. ital.* **13**, (1883) 279; *J. B.* **1883**, 223). Bei der Elektrolyse konz. wss. HFl wird nur das W. zersetzt. Faraday; Fremy. So ist es bei Anwendung 10%iger Säure, bei 80%iger wird auch ein Teil des HFl zerlegt, wie aus der langsamen Anätzung der Platinanode hervorgeht. In beiden Fällen riecht der entwickelte Sauerstoff sehr stark nach Ozon. Mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit einem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 gemischte 30%ige Säure verhält sich ähnlich. Bei Zusatz von seleniger Säure wurde die Anode nicht angegriffen und Ozon erst dann entwickelt, als sich das Selen fast vollständig auf der die Kathode bildenden Platinschale abgeschieden hatte. Mit dem gleichen Vol. starker Chlorwasserstoffsäure vermischte HFl entwickelt Chlor und Wasserstoff, mit konz. Salpetersäure vermischte gewöhnlichen Sauerstoff, in beiden Fällen wird die Platinanode kaum angegriffen. Gore.

b) *Verhalten gegen Metalle und Metalloide.* — Mit Ausnahme der Alkalimetalle sind sämtliche Metalle bei —29° bis —18° ohne Wirkung auf die wasserfreie Säure; K und Na wirken auf dieselbe ähnlich wie auf W., das erstere unter lebhafter Feuererscheinung. Gore. Die aus Flußspat mit Schwefelsäure dargestellte (also wohl nicht völlig wasserfreie) Säure verwandelt außer K und Na auch ungeglühtes Si, Ta, Zn, Fe und Mn unter Entw. von Wasserstoff in Fluoride. Gay-Lussac u. Thénard. Berzelius. Die wss. Säure greift sämtliche Metalle mit Ausnahme des Au und der Platinmetalle mehr oder weniger leicht an. — Durch eine wss. Lsg. der Säure wird Zn und Fe rasch gelöst, langsam Cu und Ag. — Zn wirkt unterhalb Rotglut auf HFl ein, noch leichter Cd unter B. der entsprechenden Fluoride. Reduziertes Fe und Cr werden durch gasförmigen HFl erst über Rotglut zersetzt, Al bei 1000°. Cu wird bei Rotglut kaum angegriffen, Pt und Au selbst nicht bei Temperaturen über 1000°. Poulenc (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 5).

Über das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen HFl s. Döring (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, (1906) 393).

Ein Gemisch von HFl und HNO_3 löst B, Si, Nb, Ta, ist aber ohne Einw. auf Pt, Au, Diamant und Siliciumkarbid. Vgl. auch Rose-Finkener (*Handbuch* **1**, (1867) 693). — In einem hinreichend hoch erhitzten HFl-Gas

entzündet sich auch kristallisiertes Silicium. NEWTH (*Chem. N.* **72**, (1895) 278; *J. B.* **1895**, 681).

c) *Verhalten gegen Sauerstoffverbindungen.* — Die HFl (auch die völlig wasserfreie, GORE) verwandelt Borsäure in BFl_3 bzw. $HBFl_4$, Siliciumdioxyd in $SiFl_4$, doch wird nach GORE bei -29^0 bis -18^0 durch wasserfreie HFl nur die durch Fällung erhaltene, fein verteilte SiO_2, nicht aber Quarz oder Sand heftig angegriffen. — SiO_2 wird nach MAC INTOSH (*Chem. N.* **54**, 102; *J. B.* **1886**, 388) von wss. HFl gelöst. Die Einw. erfolgt langsam beim Quarz, rasch bei dem amorphen und hydratisierten SiO_2. Es entsteht hierbei $SiFl_4$, bei Ggw. von W. Silicofluorwasserstoffsäure. Darauf beruht auch die Einw. auf Glas, wie überhaupt auf die Silikate. Die Einw. auf Quarz erfolgt viel langsamer als auf Opal. — S. auch O. MEYER (*Philad. Acad. Proc.* **1888**, 121; *J. B.* **1888**, 2). — Über die Einw. des HFl auf Quarz und amorphes SiO_2 und die Existenz einer Verb. $SiOFl_2$ s. K. DANIEL (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 290). Vgl. auch SCHIFF (*Ann.* Suppl. IV, (1865) 27). — Glas wird durch das Ätzen mit gasförmigem HFl undurchsichtig, bleibt hingegen mit wss. HFl durchsichtig; setzt man in letzterem Falle Alkali- oder Ammoniumfluorid zu, so erhält man eine matte Ätzung durch B. schwerlöslicher Fluosilikate. Nach F. REINITZER (*Dingl.* **262**, (1886) 321) bringt weder rauchende HFl noch ein Gemisch von HFl und konz. H_2SO_4 eine Mattätzung des Glases hervor. — Glas wird von der fl. Säure rasch zerfressen, während der trockne Dampf derselben auch nach Wochen nicht einwirkt. GORE. Bei PFAUNDLERS Versuchen ätzte von konz. H_2SO_4 absorbierte und durch Erhitzen wieder entwickelte oder über wasserfreie Phosphorsäure geleitete HFl noch Glas, doch glaubt auch PFAUNDLER, daß dieses durch ganz wasserfreie Säure nur schwierig und langsam geschehe. — Über die Einw. von wss. HFl auf Porzellanschliffe s. H. BEHRENS (*Pogg.* **60**, (1843) 386), auf die verschiedenen Gemengteile von Gesteinen s. ROSENBUSCH (*Mikroskopische Physiographie der Mineralien,* S. 223).

HFl verbindet sich begierig mit TiO_2, Ta_2O_5, Sb_2O_5, WO_3, MoO_3, schwefliger Säure. BERZELIUS. Mit P_2O_5, SO_3 (s. unten), MoO_3, V_2O_5, Nb_2O_5 vereinigt sich völlig wasserfreie HFl heftig; SeO_2 und As_2O_3 lösen sich reichlich, TiO_2, WO_3 und Sb_2O_3 werden wenig oder nicht gelöst. GORE. Durch Einw. von gasf. HFl auf P_2O_5 entsteht $POFl_3$. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 458). Über die Einw. von SO_3 auf HFl s. THORPE u. KIRMAN (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 921). (Vgl. bei HSO_3Fl.)

Fast sämtliche Metalloxyde werden von wasserfreier und wss. HFl leicht angegriffen. GORE. — Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Wirkung der sog. völlig wasserfreien HFl bei -29^0 bis -18^0. KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, Baryumperoxyd, SrO, CaO werden unter heftiger, MgO unter weniger heftiger Einw. in Fluoride umgewandelt und zum Teil gelöst. Die Oxyde von Be, La, Sb, Bi, Ag zeigen heftige Einw., ohne sich zu lösen. Al_2O_3, die niederen Oxyde von Ti und V, ZnO, PbO, HgO und Hg_2O werden zu Fluoriden, Cr_2O_3 und UO_3 werden reichlich, PtO_2 wird wenig gelöst. Ce_2O_3, Fe_2O_3, CoO, NiO, SnO, SnO_2, Cu_2O, die Peroxyde von Mn, Pb und Ag, Tl_2O_3 wirken nicht ein. GORE. Auch stark geglühtes Al_2O_3 löst sich in nicht zu konz. HFl; im Porzellanofen erhitztes Al_2O_3 ist swl.; Korund wird auch als feines Pulver selbst bei Rotglut nicht zersetzt. Geglühte Beryllerde ist in HFl ll. ROSE-FINKENER (*Handb. d. analyt. Chem.* **1**, (1867) 694). — Die Oxyde der alkalischen Erden werden bei Rotglut unter B. der Fluoride zersetzt; bei etwas höherer Temp. reagieren mit HFl ZnO, CdO, die Oxyde des Ni und Co, bei 1000^0 Cr_2O_3, bei 400^0 CuO. POULENC. — Über das Verhalten der Oxyde des Hg, Cu, Pb zu wss. Flußsäure: A. JÄGER (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 22). — Nach E. DEUSSEN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 300, 408) ist die Löslichkeit von Rost und Hammerschlag in wss. HFl viermal größer als in HCl; dies wird erklärt durch B. einer schnell diffundierenden Eisenfluorwasserstoffsäure. Über die Löslichkeit von Eisenerzen (Magnetit, Ilmenit, Hämatit, Magnetkies, Pyrit und Chromit) in HFl s. ZALINSKY (*C.-B. f. Min.* **1902**, 647; *C.-B.* **1902** II, 1522).

d) *Verhalten gegen Halogenverbindungen.* — Die Jodide des K, Na, Ba, Ca geben heftige Zers., die drei letzteren unter Freiwerden von Jod. AsJ_3, SbJ_3, CuJ, die Jodide von Zn, Cd, Pb, Hg, Ag und PtJ_4 werden nicht zer-

setzt. Die Bromide von K, Ba, Ca werden unter starkem Aufbrausen zersetzt, das erstere zugleich gelöst. $SbBr_3$ wird, ohne sich zu lösen, wie durch W. zersetzt. $ZnBr_2$ und $CdBr_2$ werden nur wenig angegriffen. PCl_3 zersetzt sich heftig mit der Säure unter B. eines weißen Pulvers. NH_4Cl und die Chlorverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle werden unter starkem Aufschäumem zersetzt und die der ersteren gelöst. $SbCl_3$ und $TiCl_4$ zersetzen sich ebenfalls unter starkem Aufschäumen und bilden sehr zerfließliche Rückstände. Die flüssigen Chlorverbindungen des C, P, S, As, Au und CrO_2Cl_2 mischen sich nicht mit der Säure. Festes C_2Cl_6, $CrCl_3$, ferner die Chloride von Cd, Mn, Ni, Co, Pb, Cu, Hg, Ag werden nicht zersetzt. — $KBFl_4$ und $NaBFl_4$ werden nicht zersetzt. Die Silicofluoride derselben Metalle sowie K_2TiFl_6 werden heftig zersetzt, erstere mit starkem Aufschäumen.

KJO_3 wirkt etwas ein, aber ohne daß J frei wird. — $KBrO_3$ zersetzt sich mit der Säure rasch unter Freiwerden von Br, Alkalichlorat unter Entw. von Chlortetroxyd; $Ba(ClO_3)_2$ und $KClO_4$ werden nicht merklich angegriffen. Gore. — Nach Weinland u. Lauenstein (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 30) werden HJO_4, $KClO_3$ von wss. HFl nicht angegriffen. Die Erdalkali- und das Nickeljodat werden in die Fluoride umgewandelt, $KBrO_3$ liefert KFl und Brom, die Alkalijodate gehen in Fluoroxyjodate von der Formel JO_2Fl_2M über.

e) *Einwirkung auf Nitrate.* — KNO_3 löst sich mit Zischen, dabei und bei der Einw. auf die Nitrate des Ba, Sr, Pb und UO_3 wird Salpetersäure frei; $AgNO_3$ scheint nicht angegriffen zu werden. Gore.

f) *Einwirkung auf Phosphorverbindungen.* — Calciumphosphid zersetzt sich heftig damit; Kupferphosphid wirkt nicht ein. Die Phosphate des NH_4, Ca, U, Cu werden ganz oder teilweise gelöst.

g) *Einwirkung auf Schwefelverbindungen.* — Die Alkalisulfide und Erdalkalisulfide werden unter Schwefelwasserstoffentw., zum Teil auch unter Abscheidung von fl. Schwefel heftig zersetzt. Die Sulfide des As, Sb, Mo, Zn, Cd, Sn, Fe, Pb, Cu, Hg und Pd wirken nicht ein. — $NaHSO_3$ wird unter Aufschäumen gelöst. — Die Sulfate des NH_4, der Alkalien und Erdalkalien werden unter heftiger Einw. gelöst; Chromalaun löst sich zur violetten Flüssigkeit, $CoSO_4$ wird nicht verändert. Gore.

h) *Einwirkung auf Karbonate.* — Sämtliche Karbonate zersetzen sich mit der wasserfreien Säure unter Aufschäumen, die der Alkalien und Erdalkalien mit großer Heftigkeit.

i) *Einwirkung auf Borate.* — Ammoniumborat und geschmolzener Borax wirken mit großer Heftigkeit ein. Gore.

k) *Einwirkung auf Salze von Metallsäuren.* — Ammonium- und Natriumwolframat werden von der wasserfreien Säure heftig zersetzt, letzteres gelöst, ersteres nicht. — Ammoniummolybdat zeigt ohne Lsg. heftige, natürliches Bleimolybdat keine Einw. — Ammoniumvanadate wirken heftig ein; normales löst sich teilweise, saure ganz zur gelben Flüssigkeit. — Die Chromate des NH_4, K und Na werden unter Entw. von Fluorchromdampf zu blutroten Flüssigkeiten, basisches Bleichromat wird teilweise, gelbes Bleichromat ganz zur gelben Flüssigkeit gelöst. — Feuchte Kristalle von $KMnO_4$ lösen sich unter Zischen zur tiefgrünen Flüssigkeit. Gore. Nach Weinland u. Lauenstein (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 40) wird $KMnO_4$ nicht angegriffen. — Ammoniumarsenit, -arsenat, Kupferarsenit, $(NH_4)MgAsO_4$ zersetzen sich mit der Säure. Gore.

l) *Einwirkung auf organische Substanzen.* — KCN wird unter Entw. von HCN heftig zersetzt, $Hg(CN)_2$ wird heftig zersetzt. Wasserfreies

$K_4Fe(CN)_6$ löst sich unter heftiger Einw.; die Lsg. trübt sich durch W.; $K_3Fe(CN)_6$ wird zur gelben Flüssigkeit gelöst. — Mit Methylalkohol, A. und Ae. mischt sich die Säure unter Zers. — Oxalsäure, Ammoniumoxalat und -benzoat wirken wenig ein. — Paraffin wird nicht angegriffen. — Benzol mischt sich nicht mit der Säure. — Terpentinöl explodiert und bildet eine blutrote Flüssigkeit. — Kautschuk, Parkesin (ein dem Celluloid ähnliches, weniger entzündliches Prod.), weißes Wachs, Siegellack, Gummi arabicum, Bernstein, Kopal, Dammar, Gummigutt, Wacholderharz, Kino, Kowrie, Schellack, Fichtenharz werden rasch zerstört und die meisten dieser Stoffe rasch zu roten Flüssigkeiten gelöst. — Walrat, Stearinsäure und Myrtenwachs werden nur wenig angegriffen. — Kaffeïn, Indigo, Milchzucker und Rohrzucker lösen sich reichlich und rasch. — Schießbaumwolle löst sich augenblicklich zur farblosen Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine entzündliche Haut zurückläßt. — Seide, Papier, Baumwolle, Gelatine, Pergament werden augenblicklich zu klebrigen Flüssigkeiten gelöst. — Horn schwillt zur voluminösen weißen Masse auf. — Carragheenmoos, Zunder, Flanell werden langsamer angegriffen, Badeschwamm von allen porösen organischen Substanzen am wenigsten. Gore. [Celluloid wird von wss. Säure nur langsam angegriffen. H. Ditz.]

Der Dampf der Säure verkohlt Kork und wirkt auf Holz, Papier, reinen und vulkanisierten Kautschuk und Wachs langsamer, aber ähnlich wie die fl. Säure. Siegellack absorbiert den Dampf und wird weich und locker. Kohle, Schwefel und Selen werden nicht verändert. Gore.

Wss. HFl bewirkt die Veresterung von Alkoholen. Die Esterifikationsgeschwindigkeit von HFl wurde von Meslans (*Compt. rend.* **117**, (1893) 853; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 94; *J. B.* **1896**, 131) besimmt.

VI. Untersuchung der Fluorwasserstoffsäure. — *Prüfung auf Reinheit.* — Muß in einer Pt-Schale ohne Rückstand verdampfen, darf keine $KMnO_4$ reduzierende Substanzen enthalten. S. bei Verunreinigen der wss. HFl und Deussen (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 326). Über den *Nachweis von HFl im freien Zustande* vgl. Eigenschaften u. chem. Verhalten. Ein mit NH_3 befeuchteter Glasstab bildet weiße Nebel. Unterscheidet sich von anderen SS. dadurch, daß namentlich feuchtes Fernambuk-Papier strohgelb gefärbt und SiO_2 gelöst wird, demnach Silikate, besonders Glas, sehr leicht angegriffen werden. Von den anderen Halogenwasserstoffsäuren unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit des Ag-Salzes, Schwerlöslichkeit der Erdalkalisalze. Ferner kann HFl durch die üblichen Oxydationsmittel nicht in Fl übergeführt werden. (Vgl. bei „Fluormetalle".) Über die Acidimetrie der HFl s. Haga u. Osaka (*J. Chem. Soc.* **67**, 251; *J. B.* **1895**, 2740); Zellner (*Monatsh.* **18**, (1897) 749); Winteler (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 33); J. Katz (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 356); Lecrenier (*Bull. Soc. Belg.* **18**, 404; *C.-B.* **1905** II, 925). S. auch das titrimetrische Verfahren (Neutralisation mit K_2CO_3, Titration mit $FeCl_3$) von Guyot (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 341). — Über die D.-Bestimmung s. bei D. der wss. HFl. — Die gewichtsanalytische Bestimmung kann (nach Neutralisation mit Alkalikarbonat) als $CaFl_2$ oder als $PbFl_2$ erfolgen. (Vgl. Fluoride, Analytisches.)

VII. Anwendung der Fluorwasserstoffsäure. — Die wichtigste Anwendung ist die zur Ätzung des Glases. Reine HFl dient zum Glattätzen, NH_4Fl-haltige zum Mattätzen. — S. diesbezüglich auch Knight (*Chem. N.* **92**, 295; *C.-B.* **1906** I, 314). (Vgl. auch S. 22 u. unter Geschichte, S. 2.)

Die schon von W. Thomson (*Chem. N.* **56**, (1887) 132; *J. B.* **1887**, 2357) erkannten stark antiseptischen Eigenschaften der Säure und der sauren und neutralen Fluoride werden in den Gärungsgewerben für die Bekämpfung gewisser Nebengärungen nutzbar gemacht. Nach J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 337; *J. B.* **1890**, 2301) ist die hemmende Wirkung auf die Milchsäuregärung eine weit energischere als die von HCl oder H_2SO_4. Über die Einführung und den Wert der HFl und der Fluorverbb. in der Brennerei, die zuerst von Effront (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 734; **6**, 705; *J. B.* **1891**, 2751) empfohlen wurde, s. auch Märcker (*Z. f. Spiritus-Ind.* **13**, 217; *J. B.* **1891**, 2736), Heinzelmann (*Z. f. Spiritus-Ind.* **13**, (1891) 247), Effront (*Compt. rend.* **117**, (1893) 559), A. Jörgensen u. J. C. Holm (*Monit. scient.* [4] **7**, (1893) 179; *J. B.* **1893**, 2004), A. Cluss (*Habilitationsschrift, Halle a. S.*;

C.-B. **1903** II, 1009). — Über die Verwendung in der Brauerei, s. H. Will u. R. Braun (*Z. f. ges. Brauwesen* **27**, (1904) 521; *C.-B.* **1904** II, 1077), bei der Zuckerfabrikation, s. F. Verbiese (*Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1900**, 65; *C.-B.* **1900** I, 632). — Zu dem letzterwähnten Vorschlag äußert sich Deussen (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 428) ungünstig, wegen der Zunahme der invertierenden Kraft der Säure mit wachsender Temperatur.

Bei der elektrolytischen Darst. von Antimon wird das Antimonoxyd mit Vorteil in HFl gelöst und die Lsg. mit Bleielektroden elektrolysiert. A. G. Betts (*Eng. Min. Journ.* **80**, (1905) 829). Außerdem verwendet man 1 bis 2%ige Säure zur Öffnung von Bohrlöchern auf Naturgas oder Erdöl, und zum Reinigen von Eisengußstücken von Sand. Stahl (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 225). — Zur Reinigung von Kupfergegenständen empfiehlt Deussen eine 5 bis 10%ige Säure. Außerdem empfiehlt er die Säure zur Entfernung von Rostflecken aus Geweben. — Jacquelain (*Compt. rend.* **94**, (1886) 887) verwendet sie zur Darst. von reiner Graphitkohle. A. Bielefeld (*Dingl.* **262**, (1886) 239) schlug vor, zur Trennung von tierischen und pflanzlichen Fasern HFl zu verwenden. Über die Einw. von HFl auf Seide s. auch A. Müller (*Z. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, (1903) 160), R. Gnehm u. G. Weber (ebda 210) und Ch. Ris (ebda 261). Mit verd. HFl kann man nach Müller der Seide die beschwerenden Bestandteile entziehen. S. auch Gnehm u. Dürsteler (*Färber-Ztg.* (Lehne) **17**, (1906) 217); Ristenpart (ebda **18**, (1907) 273).

Erwähnt sei auch noch die Verwendung der Säure für analytische Zwecke. Siehe diesbezüglich auch R. Fried (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 176) über die Anwendung von HFl in Eisenhüttenlaboratorien, ferner L. Smith (*Compt. rend.* **87**, (1878) 146), T. B. Osborne (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885), 329; *J. B.* **1885**, 1930), J. L. Smith (*Chem. N.* **51**, (1885) 289; *J. B.* **1885**, 1931). (Über die Anwendung der Fluosilikate (Fluate) als Härtungsmittel für Bauzwecke, s. bei diesen Verbb.)

VIII. Fluoride.

Übersicht: A. *Allgemeines,* S. 25. — B. *Normale Fluoride,* S. 25. — C. *Saure Fluoride,* S. 29. — D. *Fluorosalze, Doppelfluoride,* S. 30. — E. *Fluoroxysalze,* S. 31.

A. *Allgemeines.* — HFl ist nach Deussen (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 300, 408), (vgl. S. 18 u. 19) weder eine ausgesprochen einbasische noch ausgesprochen zweibasische Säure; sie nimmt eine Zwischenstellung ein. Nach den Untersuchungen von Thomsen (vgl. S. 19) über die Wärmetönungen bei der Rk. von HFl mit NaCl und von HCl mit NaFl ergibt sich für die Avidität der HFl der Wert 0.05. Die Avidität beträgt also nur 5 bis 6% der der anderen Halogenwasserstoffsäuren. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald (vgl. S. 18). Die Neutralisationswärme ist bedeutend größer als die der HCl, HBr, HJ, selbst größer als die der H_2SO_4 (um fast 4%). Ferner zeigt die HFl ein von HCl abweichendes Verhalten, insofern als die nach beendeter Neutralisation durch einen Überschuß der Säure entstehende Wärmeabsorption bei der HFl ziemlich beträchtlich ist. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* I, 157).

B. *Normale Fluoride.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei der Einw. von HFl auf überschüssiges Metall unter Wasserstoffentwicklung.

2. Bei der Einw. von HFl auf Metalloxyde oder Karbonate. Das gebildete Fluorid scheidet sich entweder sogleich ab oder wird durch Abdampfen und Glühen erhalten. Hg_2O wird von HFl kaum angegriffen, das Karbonat wird in Hg_2Fl_2 verwandelt. Finkener. Auf Goldsäure wirkt HFl nicht ein. Fremy. — Über die Bildungswärmen von NH_4Fl s. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 5; *J. B.* **1884**, 219; *Compt. rend.* **97**, (1883) 1483). — Über die Bildungswärme der Fluoride des K, Ca, Sr, Ba, Mg, Pb, Ag, s. Guntz (*Compt. rend.* **97**, (1883) 256, 1483, 1558; **98**, (1884) 819), der Thonerde und Beryllerde, s. E. Petersen (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 259), mit den Sesquioxyden des Fe, Cr und V s. E. Petersen (*Ber.* **21**, (1888) 3257).

3. Bei der Einw. von gasförmigem HFl auf Chloride und Sulfate. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 5; *J. B.* **1884**, 219). Vgl. auch Thomsen (a. a. O.). Chloride werden durch HFl-Gas in die entsprechenden Fluoride umgewandelt, $NaNO_3$ bei 250° vollständig in NaFl. Smith u. Meyer (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 735). Über die Darst. von WFl_6 aus WCl_6 und wasserfreier HFl s. Ruff u. Eisner (*Ber.* **38**, (1905) 742), Ruff (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907)

256). Über die Darst. von $SbFl_5$ aus $SbCl_5$ und HFl s. RUFF u. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 678), H. GRAF (*Inaug.-Dissert., Berlin,* **1905**), RUFF, GRAF, HELLER u. KNOCH (*Ber.* **39**, (1906) 4310). Über die Darst. von $TiFl_4$ durch Überleiten von gasförmigem HFl über erhitztes $TiCl_4$, s. RUFF u. IPSEN (*Ber.* **36**, (1903) 1777). Über die Darst. von $SnFl_4$ s. RUFF u. PLATO (a. a. O.).

4. Beim Glühen von mit Al_2O_3 gemengtem Flußspat im Kohlenschiffchen bei Eisenschmelzhitze im HCl-Strom werden $CaCl_2$ und $AlFl_3$, in derselben Weise auch Chromfluorid und Zirkoniumfluorid gebildet. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, 79; *J. B.* **1856**, 301 u. 344).

5. Beim Erhitzen von Flußspat mit SiO_2 oder CrO_3 und konz. H_2SO_4 werden flüchtiges $SiFl_4$ und Chromfluorid erhalten.

6. Beim Erhitzen einiger elektronegativer Metalle (Sb) mit Bleifluorid oder Quecksilberfluorid.

7. *Durch doppelte Umsetzung.* — Erfolgt nach BERZELIUS u. FREMY nicht oder nur selten; meist entstehen dabei Doppelverbb. — Durch doppelte Umsetzung von $AsFl_3$ resp. $SbFl_5$ mit WCl_6 wurde WFl_6 dargestellt. Die Rk. verläuft nach: $WCl_6 + 2AsFl_3 = 2AsCl_3 + WFl_6$, bzw. $WCl_6 + 3SbFl_5 = WFl_6 + 3SbFl_3.Cl_2$. RUFF, EISNER u. HELLER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 256). — Durch Einw. von AgFl auf die Chlorverbb. der Metalloide, wie PCl_5, PCl_3, $POCl_3$, $SiCl_4$, BCl_3 entstehen die entsprechenden Fl-Verbb. und AgCl. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 456). Durch doppelte Umsetzung von $MnFl_2$ mit Metallhaloidsalzen wurden eine Reihe von Fluoriden in kristallinischer Form dargestellt. DEFACQZ (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1251; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 337; *C.-B.* **1904** I, 428, 919). Durch Einw. von NH_4Fl im festen oder gelösten Zustande auf die Lsgg. von Al-, Cr-, Mn-, usw. Salzen erhält man die betreffenden Metallfluoride. MILLS (*D. R.-P.* 94849, (1896); *C.-B.* **1898** I, 483). Vgl. auch S. 35 bei NH_4Fl.

8. Durch Einw. von Fl auf viele Metalle bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. (Vgl. bei Fl, Chemisches Verhalten, S. 10). S. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbindungen*, S. 199 ff.)

9. Durch Einw. von Fl auf verschiedene Salze, wie Chloride, Bromide, Jodide, Karbonate, Sulfate, Sulfide usw., ferner auf gewisse Nitride, Phosphide, Arsenide, Karbide, Boride, Silicide. (Vgl. bei Fl, Chemisches Verhalten, S. 11).

10. Bei der Einw. von 1 Mol. $SbFl_5$ auf $^1/_2$ bis 1 Mol. $AsFl_3$ bildet sich kein $AsFl_5$. Gibt man zu der Mischung Br, so erhält man unter Einhaltung bestimmter Bedingungen $AsFl_5$ nach: $2SbFl_5 + AsFl_3 + Br_2 = 2SbFl_4Br + AsFl_5$. RUFF u. GRAF (*Ber.* **39**, (1906) 67).

11. Durch Einw. von $AsFl_5$ auf Cu, Zn, Fe, Bi, Pb und Hg in der Wärme erhält man die betreffenden Fluoride neben As. RUFF u. GRAF (*Ber.* **39**, (1906) 67).

12. Silicofluor- und Borfluorverbb. lassen sich in die entsprechenden Fluoride überführen, wenn man sie mit Oxyden der Erdalkalimetalle glüht, wobei die Rk. durch Zusatz von Kohle, evtl. auch Al_2O_3 und SiO_2 unterstützt werden kann. J. A. REICH (*D. R.-P.* 96226, (1897); *C.-B.* **1898** I, 1182).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Fluoride sind entweder bei gewöhnlicher Temp. gasförmig (wie Chromfluorid, $SiFl_4$, PFl_3, PFl_5, CFl_4, $AsFl_5$, BFl_3) oder fest, ohne Metallglanz, meist leicht schmelzbar, den Chloriden ähnlich und mit diesen und den Jodiden isomorph. — $SbFl_5$ bildet eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. — Von den Fluoriden sind die der Alkalimetalle den entsprechenden Verbb. des Cl, Br

und J ähnlich. Von diesen Elementen unterscheidet sich das Fl namentlich durch die Löslichkeit des AgFl und durch die Unlöslichkeit des $CaFl_2$. — Ein wesentlicher Unterschied von Cl besteht darin, daß Fl mit den Metalloiden flüchtige, mit den Metallen dagegen solche Verbb. liefert, deren Schmp. oder Sdp. höher als der der betreffenden Chloride liegt. Neben der hervorragenden Verwandtschaft zu den Halogenen zeigt das Fl andererseits einige unverkennbare Analogien mit dem O und S. So ist z. B. $CaFl_2$ eher dem Oxyd als dem Chlorid an die Seite zu stellen. $AlFl_3$ ist unl. in W. und stabil wie Al_2O_3, während das Chlorid durch W. zersetzt wird. Die Neutralisationswärme der HFl durch Metalloxyde ist eher derjenigen der H_2SO_4 als der HCl vergleichbar. Vgl. unter Allgemeines, S. 25 u. bei HFl, S. 19. S. auch MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 880; *J. B.* **1891**, 82), G. MARTIN (*Chem. N.* **89**, 49; *C.-B.* **1904** I, 566). — Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lsg. s. A. JÄGER (*Z. anorg. Chem.* **27**, 22; *C.-B.* **1901** I, 1034). Über die elektrischen Leitfähigkeiten und den Gefrierpunkt der wss. Lsgg. einiger Fluoride s. A. SPERANSKI (*J. B.* **1893**, 297). Über das kryoskopische Verhalten von KFl s. W. BILTZ u. JUL. MEYER (*Z. physik. Chem.* **40**, (1903) 22), des RbFl s. EGGELING u. JUL. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 174). S. auch ABEGG, FOX u. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 129). Vgl. auch bei HFl, S. 18.

Die Fluoride der Alkalien, des Ag, Sn lösen sich in W., ebenso $SbFl_5$. — Das $SnFl_4$ löst sich unter Erwärmen und Aufzischen klar auf; die Lsg. scheidet beim Aufkochen oder nach einigen Stunden SnO_2 ab. RUFF u. PLATO (a. a. O.). Die Fluoride der Erdalkalien sind unl. oder schwerlöslich, die der Erden sind bis auf das Yttriumfluorid nach BERZELIUS in W. l., nach DEVILLE lösen sich die Fluoride des Al und Zr nicht in W. Die schweren Metallfluoride lösen sich bis auf $PbFl_2$ und $CuFl_2$. BERZELIUS. Die Alkalifluoride reagieren alkalisch. Viele zersetzen sich beim Abdampfen unter Entweichen von HFl und Zurücklassung eines basischen Fluorids. Die kristallwasserhaltigen Fluoride geben das W. nur teilweise beim Erhitzen ab, während ein anderer Teil unter B. von entweichender HFl und zurückbleibendem basischem Metallfluorid reagiert. Glas, in welchem die Fluoridlsgg. abgedampft oder aufbewahrt werden, wird angegriffen. Mit einer Paraffinschicht überzogene Glasgefäße können zum freiwilligen Verdunsten dienen. F. STOLBA. NH_4Fl hinterläßt schon beim Verdunsten saures Salz.

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Die Fluoride werden durch Glühen für sich oder mit Kohle nicht zersetzt. Auch AgFl ist nicht durch Hitze allein zerlegbar, FREMY, PFAUNDLER. $HgFl_2$ verdampft unzersetzt. FREMY.

2. *Gegen Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf.* — H zersetzt trockenes AgFl oder seine wss. Lsg. auch in der Sonne nicht, GORE, aber reduziert AgFl, $PbFl_2$ und viele andere Metallfluoride bei Glühhitze unter B. von HFl. FREMY, GORE. Flußspat wird bei Rotglut durch H nicht zersetzt. FREMY. — O wirkt weder bei 15°, noch bei Rotglut, noch in wss. Lsg. auf AgFl, GORE; im Platinrohr befindlicher Flußspat im Gebläsefeuer einem Sauerstoffstrom ausgesetzt, bildet basisches Calciumfluorid und ein das Pt und Glas angreifendes Gas, $PbFl_2$ verdampft bei Rotglut im Sauerstoffgase unzersetzt. FREMY. — An der Luft in einer Wasserdampf enthaltenden Flamme geglüht, verwandeln sich mehrerere Metallfluoride, wie Flußspat oder Kryolith, indem sie das Fl als HFl verlieren, in Metalloxyde, SMITHSON (*Ann. Phil.* **23**, 100), oder hinterlassen, wie AgFl, Metall. PFAUNDLER. Durch Wasserdampf wird $CaFl_2$ bei Rotglut vollständig zersetzt, das $PbFl_2$ unter B. von Oxyfluorid, FREMY, AgFl bei beginnender Rotglut unter Abscheidung von Ag. GORE.

3. *Gegen SO_3, H_2SO_4, HNO_3, HCl, NH_4Cl.* — Die Metallfluoride absorbieren SO_3, SCHULTZ-SELLAK (*Ber.* **4**, (1871) 113); der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure über $CaFl_2$ und andere Metallfluoride geleitet, welche in einem Platin-

rohr glühen, bewirkt durchaus keine Zers. KUHLMANN (*Pogg.* **10**, (1827) 618). HCl-Gas entwickelt unter diesen Umständen HFl. KUHLMANN. Es zersetzt das NaFl und $CaFl_2$, nicht aber die Fluorverbb. des Al, Zr und Cr, daher erzeugt HCl, über Kryolith bei Gußeisenschmelzhitze geleitet, NaCl und sublimierendes $AlFl_3$. H. ST.-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **43**, 970; *Ann.* **101**, 197; *J. B.* **1856**, 301). Durch Glühen mit NH_4Cl wird Natriumfluorid teilweise, Flußspat schwieriger zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 579). — Konz. H_2SO_4 und HNO_3 zersetzen die meisten Metallfluoride in Flußsäure und Sulfat oder Nitrat. $PbFl_2$ wird durch konz. H_2SO_4 nicht völlig zersetzt, sondern hinterläßt eine Verb. von $PbSO_4$ und $PbFl_2$. LOUYET. Kalte konz. H_2SO_4 löst Flußspat und andere Metallfluoride zur zähen Flüssigkeit, die erst beim Erwärmen HFl entwickelt. Erwärmt man ein Metallfluorid mit konz. H_2SO_4 in einem Platintiegel, der mit einer mit strengflüssigem Ätzgrund überzogenen und radierten Glasplatte bedeckt ist, so zeigen sich nach der Wegnahme des Ätzgrundes die radierten Züge angegriffen, besonders deutlich beim Anhauchen. BERZELIUS. NICKLÈS wendet, da nach ihm schon H_2SO_4 allein das Glas angreift, statt desselben eine Quarzplatte an. Oder man prüft nach FRESENIUS das anzuwendende Glas auf seine Angreifbarkeit. Bei wenig Metallfluorid oder gleichzeitiger Anwesenheit von Siliciumdioxyd läßt man das Gemisch mit H_2SO_4 auf einem Uhrglase, welches von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, verdunsten und spült den Rückstand mit W. ab, um die bei Ggw. von Metallfluorid matt gewordene Stelle zu entdecken. BERZELIUS. (Vgl. auch unter 4.) — Manche Fluorverbb., wie geglühtes $AlFl_3$, werden durch Erhitzen mit H_2SO_4 nur schwer zersetzt. Durch HNO_3 kann aus den Metallfluoriden, wenigstens gewiß aus dem $CaFl_2$, durch Erwärmen keine HFl entwickelt werden (vgl. oben). ROSE (*Handb. d. analyt. Chem.* **1**, (1867) 700).

4. *Sonstiges.* — CS_2 zersetzt bei Rotglut den Flußspat unter B. von CaS, liegt der Flußspat im Kohlenschiffchen, so scheint CFl_4 aufzutreten; im Glasrohr werden auch SO_2, CO_2 und CO gebildet, deren O aus SiO_2 stammt. FREMY. Verhalten gegen P, Cl, Br und J s. bei diesen Elementen. — N und NO wirken auf schmelzendes AgFl nicht ein. GORE. — Über die Einw. von PCl_5, PCl_3, $POCl_3$, $SiCl_4$, BCl_3 auf AgFl s. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 456). Vgl. unter Bildung u. Darstellung, S. 29. — Mit geschmolzenem Phosphorsalz gemengte Metallfluoride, auf Pt in der Lötrohrflamme geglüht, entwickeln HFl, welcher beim Hindurchstreichen durch ein Glasrohr dieses ätzt und Fernambukpapier (namentlich feuchtes) gelb färbt. BERZELIUS. Die Rk. erfolgt nach: $CaFl_2 + NaPO_3 + H_2O = NaCaPO_4 + 2HFl$. Das für die Rk. erforderliche W. liefert die Flamme. — Im Glasrohr bei Ggw. von SiO_2 oder Silikaten entwickeln die Metallfluoride beim Schmelzen und bei der Zers. mit konz. H_2SO_4 $SiFl_4$. $4MFl + SiO_2 = 2M_2O + SiFl_4$ oder beim AgFl: $4AgFl + SiO_2 = 4Ag + 2O + SiFl_4$. Mengt man das Fluorid mit geglühter SiO_2, erwärmt im Kolben mit konz. H_2SO_4 und leitet das entweichende Gas in wss. NH_3, so scheidet sich SiO_2,H_2O aus; (nach $SiFl_4 + 4NH_3 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4NH_4Fl$); das Filtrat, unter Zusatz von NH_3 im Pt-Tiegel verdunstet, hinterläßt einen Rückstand, der mit H_2SO_4 HFl entwickelt. WILSON. — Die unl. Fluoride werden durch Schmelzen mit einem Gemische von SiO_2 und Alkalikarbonat zerlegt. In W. aufgenommen, gibt die Schmelze eine Lsg., welche das Fl als Alkalifluorid enthält. Bei Abwesenheit von SiO_2, deren Wirkung noch nicht aufgeklärt ist, werden manche Fluoride, namentlich $CaFl_2$, nicht vollständig zersetzt. — Durch Schmelzen mit Alkalibisulfaten werden die Fluoride zersetzt, bei Abwesenheit von SiO_2 entsteht HFl. — Borsäure und Borate wirken auf Fluoride in Ggw. von konz. H_2SO_4 ähnlich wie die Silikate. Der primär entstehende HFl bildet BFl_3. Vgl. KONINCK-MEINECKE (*Mineralanalyse* **2**, 385); ROSE (*Handb.* **1**, 700 ff). Die Alkalimetallfluoride werden durch organische Säuren unter B. von sauren Fluoriden zersetzt. BORODINE (*Compt. rend.* **45**, 553; *J. B.* **1862**, 264). S. auch bei B. von HFl, S. 13.

Die wss. Metallfluoride fällen aus Baryumsalzen voluminöses, weißes $BaFl_2$, in viel HCl l. und durch NH_3 nur unvollständig fällbar, aus Calciumsalzen gallertartiges durchscheinendes $CaFl_2$, welches durch NH_3 sichtbarer wird, und sich, falls SiO_2 zugegen ist, nur schwierig in HCl oder HNO_3 löst, hieraus nur zum kleinen Teile durch NH_3 fällbar. Sie fällen aus Bleisalzen pulveriges $PbFl_2$, welches nach Fremy vom angewandten Bleisalz etwas mitreißt. Aus den konz. wss. Alkalifluoriden fällt $FeCl_3$ weißes, im überschüssigen Fällungsmittel l. Doppelsalz. Nicklès (*J. Pharm.* [4] **10**, (1869) 14). — Über die Zus. des Eisenfluorids s. Deussen (*Monatsh.* 28, 163; *C.-B.* **1907** I, 1554). S. auch Weinland u. Köppen (*Z. anorg. Chem.* 22, (1899) 266; *C.-B.* **1900** I, 96).

Bei der *Elektrolyse von Alkalifluoriden* in wss. Lsg. werden H_2O_2 und Hypofluorit nicht gebildet; es tritt aber Ozon auf. Nach Prideaux (*Chem. N.* **93**, 47; *C.-B.* **1906** I, 1524) beträgt die größte Ausbeute 0.65% O_3 in 20 Min., die niedrigste 0.096 in 4 Stunden 20 Min. bei einer Stromstärke von 10 Amp. pro qdm. In keinem Falle wurde eine größere Ausbeute als 1% in gesättigter Alkalifluoridlsg. erhalten. — Über die Elektrolyse von $AsFl_3$ s. Moissan (*Das Fluor u. seine Verbindungen*, S. 34).

C. *Saure Fluoride.* — Mehrere, nach Fremy sämtliche Metallfluoride vereinigen sich mit HFl, oft zu kristallisierbaren Verbb. — Nach Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* I, 157) tritt nach beendeter Neutralisation durch HFl durch Zusatz von überschüssiger HFl eine beträchtliche Wärmeabsorption auf. (NaFl,HFl aq.) = —288 cal. — Wie säurebildende und basenbildende Oxyde in einem gewissen Gegensatz zueinander stehen, der seinen Ausgleich in der Vereinigung zu Salzen findet, so zeigen auch Fluoride, Chloride usw. verschiedener Elemente einen verschiedenen Charakter und infolgedessen das Bestreben, sich unter B. höherer Moleküleinheiten zu vereinigen. So vereinigen sich z. B.:

$$\begin{matrix} Fl \\ FlB \\ Fl \end{matrix} + HFl = \begin{matrix} Fl \\ FlB.FlH \\ Fl \end{matrix} \rightarrow [BFl_4]H$$

$$\begin{matrix} Fl \\ FlSiFl \\ Fl \end{matrix} + 2HFl = \begin{matrix} & Fl & \\ Fl & Si & .FlH \\ Fl & & .FlH \\ & Fl & \end{matrix} \rightarrow [SiFl_6]H_2$$

A. Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1906**, 68). — Über die gegenseitige Verdrängung des HFl durch andere Säuren und die B. des Fluorhydrats des Fluorids s. Berthelot u. Guntz (*Compt. rend.* **98**, 395, 463; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 355, 362; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 582; *J. B.* **1884**, 220, 221). — Über die Darst. des KFl,HFl, welches zur Darst. des Fl dient, s. dort S. 14. — In völlig wasserfreier HFl lösen sich NH_4Fl und die Fluoride von K, Na, Rb, Tl, Cr und U unter meist heftiger Einw., auch $KHFl_2$ löst sich heftig wirkend. Die Fluoride von Li, Ba, Ag, auch Kryolith zischen dabei stark, aber lösen sich nicht, $CaFl_2$, die Fluoride von Mg, Al, Ce, Zn, Cd, Mn, Fe, Ni, Co, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Hg lösen sich nicht und zeigen auch keine Einw. Gore. Manche in W. unl. oder schwer l. Metallfluoride lösen sich in wss. HFl. Berzelius.
Die Bildungswärme einiger von Moissan entdeckter saurer Kaliumfluoride wurde von Guntz (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 114; *J. B.* **1895**, 503) bestimmt:

KFl	fest	+ 3HFl-Gas	= KFl,3HFl	fest	+ 47.1	cal.
KFl	„	+ 2HFl „	= KFl,2HFl	„	+ 35.2	„
KFl,HFl	„	+ 2HFl fl.	= KFl,3HFl	„	+ 11.6	„
KFl,HFl	„	+ HFl fl.	= KFl,2HFl	„	+ 6.5	„
KFl	„	+ HFl „	= KFl,HFl	„	+ 13.9	„
KFl,2HFl	„	+ HFl „	= KFl,3HFl	„	+ 5.1	„

Die Stabilität dieser Verbb. sinkt also mit der Zahl der verbundenen Molekeln HFl; in wss. Lsg. sind daher auch, wie die Gefrierpunktserniedrigung zeigt, die Verbb. KFl,3HFl und KFl,2HFl stark dissoziiert. Ähnliche saure

Salze gibt auch das AgFl; dasselbe löst sich leicht unter Erwärmen in HFl auf und beim Erkalten kristallisiert aus der Lsg. AgFl,3HFl. Wird diese Verb. durch einen trockenen Luftstrom bei 0^0 getrocknet, so entsteht AgFl,HFl. GUNTZ. — Festes KFl tritt mit gasförmigem HFl unter Entw. von 21.1 cal. zu einer Doppelverb. zusammen. In wss. Lsg. dagegen ist der freiwerdende Wärmeüberschuß viel kleiner, nämlich nur 0.3 cal. Daraus folgert A. DITTE (*Compt. rend.* **123**, 1281; *J. B.* **1896**, 31), daß die Doppelverb. in wss. Lsg. stark zerfallen ist. Werden in 1000 g Wasser steigende Mengen von HFl gelöst, so nimmt die Löslichkeit des KFl erst schnell, dann langsamer ab. Nach Überschreiten eines flachen Minimums steigt sie wieder an. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man beim NaFl. Die Löslichkeit der Fluoride nimmt ab, weil der elektrolytische Zerfall des Salzes zurückgedrängt wird und nur wenig Doppelsalzmoleküle sich bilden, nachher überwiegt der die Löslichkeit steigernde Einfluß des letzteren Vorgangs. DITTE. — Über das Verhalten des Hydrofluorids $RbHFl_2$ s. EGGELING u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 174). — Die sauren Fluoride lösen sich in W. zu einer lackmusrötenden Flüssigkeit, diejenigen der Alkalimetalle greifen das Glas an und schmecken scharf sauer. BERZELIUS. Sie entwickeln bei genügendem Erhitzen HFl und hinterlassen normale Fluoride.

Schwermetallfluoride, welche gleichzeitig W. und HFl enthalten, wurden von E. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 326) dargestellt: $HgFl_2,4H_2O,4HFl$—$CuFl_2,5H_2O,5HFl$—$NiFl_2,6H_2O,5HFl$—$CoFl_2,6H_2O,5HFl$.

D. *Doppelfluoride. Fluorosalze.* — Die Fluoride des Al, Th, Zr, Si, Ti, W, Nb, Cr, U, Sb, Sn und Fe vereinigen sich mit elektropositiven Fluoriden zu meist kristallisierbaren Doppelsalzen. Auch die Fluoride von Be und Mg vereinigen sich mit Alkalifluoriden. — Man erhält diese Verbb. teils durch Zusammenbringen der in W. gelösten einfachen Fluoride, teils durch Auflösen der Oxyde oder Metallsäuren in einem sauren Fluorid oder der dem elektronegativen Metallfluorid entsprechenden HFl. — Die Alkalifluoride absorbieren $SiFl_4$, BERZELIUS, die sauren Alkalimetallfluoride lösen Oxyde und Karbonate, H_2SiFl_6 bildet mit KOH K_2SiFl_6 usw. — S. auch BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, 333 ff.). — Unter Doppelhalogeniden versteht man die zahlreichen Verbb., welche durch Vereinigung einfacher Halogenide entstehen. Da die meisten einfachen Halogenide schon den Charakter salzartiger Verbb. haben, bezeichnet man die aus ihnen gebildeten Verbb. höherer Ordnung oft als Halogendoppelsalze. Zweckentsprechender erscheint es, sie, um ihre Analogie zu den Sauerstoffsalzen hervorzuheben, Halogenosalze zu nennen. A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, 68 ff.). Die B. der Fluorosalze erfolgt z. B. nach:

$$\begin{matrix} \text{Fl} & & \text{Fl} & & \\ \text{FlFe} + 2\text{KFl} & = & \text{FlFe.FlK} & \rightarrow & [\text{FeFl}_4]\text{K}_2 \\ & & \text{Fl} & & \\ & & \text{K} & & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{Fl} & & \text{Fl .FlNa} & & \\ \text{FlAl} + 3\text{NaFl} & = & \text{FlAl.FlNa} & \rightarrow & [\text{AlFl}_6]\text{Na}_3 \\ \text{Fl} & & \text{Fl .FlNa} & & \end{matrix}$$

Die Zus. der Fluorosalze ergibt sich aus folgender Zusammenstellung von WERNER: $(AlFl_6)R_3$, $(FeFl_6)R_3$, $(CrFl_6)R_3$, $(TlFl_6)R_3$, $(SnFl_6)R_2$, $(SiFl_6)R_2$, $(TiFl_6)R_2$, $(ZrFl_6)R_2$, $(CoFl_4)R_2$, $(NiFl_4)R_2$, $(BFl_4)R$, $(CuFl_4)R_2$ usw. Die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen beschränkt sich nicht auf ihre allgemeine Bildungsgleichung, sondern kann bis in die Einzelheiten verfolgt werden. So können z. B. gewisse Säureanhydride, wie P_2O_5, je nach den Bedingungen ein, zwei oder auch drei Mol. W. oder basischer Oxyde, unter B. scharf voneinander

geschiedener Säuren bzw. Salze aufnehmen. Das gleiche Verhalten zeigen die Halogenverbb., die Fluoride weniger als die anderen Halogenverbb. WERNER (a. a. O.). S. auch WERNER (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 382). Näheres s. bei den Chloriden. — Die Fluorosalze stellen in vielen Punkten das vollkommene Analogon der übrigen Halogenosalze dar, aber durch die Eigentümlichkeit der Alkalifluoride, in bimolekularer Form sich mit Metallfluoriden zu vereinigen, wird ein neues Element in die Betrachtungen über die Eigenschaften und Aufbauverhältnisse eingeführt, welches dieselben erheblich komplizieren und wenig einheitlich gestalten würde. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 192).

Die ersten Angaben über Doppelsalze der Fluoride rühren von BERZELIUS her, welcher die ihm bekannten, zum großen Teile von ihm selbst dargestellten in seinem Lehrbuche anführt. Die wichtigsten derselben sind (in seiner Schreibweise): $Al_2Fl_6 + 6KFl$, $Al_2Fl_6 + 6NaFl$, Li- und NH_4-Al-Fluorid, $BeFl_2 + 2KFl$, $FeFl_2 + 2KFl$, $Fe_2Fl_6 + 6KFl$, $Fe_2Fl_6 + 4KFl$, K-NH_4-Co-Fluorür, K-NH_4-Ni-Fluorür, $ZnFl_2 + 2KFl$, $CuFl_2 + 2KFl$, NH_4-Hg-Fluorid, K-Na-NH_4-Cr-Fluorid. — NaFl verbindet sich nach BERZELIUS mit Fluorphosphor und Fluorschwefel. — Über Doppelsalze des $SbFl_3$ mit Alkalifluoriden berichtet FLÜCKIGER (*Pogg.* **87**, (1852) 245), über Doppelsalze von $SnFl_4$ und $SiFl_4$, $AsFl_4$ mit den Alkalifluoriden s. MARIGNAC (*Compt. rend.* **46**, (1858) 854; *Ann. Chim.* [5] **15**, 221; *Z. Chem.* **1867**, 111), über Doppelsalze des $FeFl_3$ s. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* [4] **7**, 15; **10**, 14), MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 306), über Doppelsalze des $BeFl_2$ MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 45). Über Doppelsalze von $SnFl_2$, $CrFl_3$, $ZnFl_2$, $FeFl_3$, $FeFl_2$, $NiFl_2$, $CoFl_2$ mit den Alkalifluoriden s. R. WAGNER (*Ber.* **19**, (1886) 896), über Mangandoppelfluoride s. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 41; **35**, (1887) 57, 161, 541), der auch einige Doppelfluoride des Fe und Cr untersuchte. Eine Reihe von Ammoniumdoppelfluoriden wurden von H. v. HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 115) dargestellt und beschrieben; gleichzeitig wurde eine Literaturübersicht angegeben. Durch Einw. des Hydroxyds oder Oxyds der betreffenden Base auf NH_4Fl-Lsg. wurden die Doppelfluoride des $FeFl_3$, $CrFl_3$, $CoFl_2$, $NiFl_2$, $AlFl_3$, $BeFl_2$, $CuFl_2$, $ZnFl_2$, $CdFl_2$, $SbFl_3$, $BiFl_3$ erhalten. Ferner wurden dargestellt: $KFl,CuFl_2$ und $RbFl,CuFl_2$. Durch Einw. von Ag_2O, HgO, As_2O_3, Sb_2O_5, $Mn(OH)_2$ auf NH_4Fl-Lsg. konnten keine Doppelsalze erhalten werden. Abgesehen von den Elementen Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, deren Fluoride in W. sehr schwer l. sind, bilden die meisten Metalle Ammoniumdoppelfluoride von bestimmter, gleichmäßiger Zus. v. HELMOLT. — Einige Doppelsalze von $FeFl_3$ und $AlFl_3$ mit Fluoriden zweiwertiger Metalle wurden von WEINLAND u. KÖPPEN (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 266) dargestellt, und zwar Doppelsalze des $FeFl_3$ mit $FeFl_2$, $NiFl_2$, $CoFl_2$, $ZnFl_2$, des $AlFl_3$ mit $FeFl_2$, $NiFl_2$, $CoFl_2$, $ZnFl_2$, $CuFl_2$. Die dargestellten Doppelsalze werden als Aluminate resp. Ferrite betrachtet, deren O durch Fl ersetzt ist und von einer hypothetischen Al- resp. Ferrifluorwasserstoffsäure, H_3AlFl_6 resp. H_3FeFl_6 abgeleitet. WEINLAND u. KÖPPEN. — Über Fluormanganite (K_2MnFl_6, Rb_2MnFl_6) s. WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 40). — Die Einw. von HFl auf Fe_2O_3 erfolgt nach: $2Fe_2O_3 + 8HFl = FeFl_3,FeFl_3,FeFl_2 + FeO + 3H_2O + H_2O_2$. Die Verb. ist sehr wahrscheinlich das Ferrosalz einer komplexen Ferrifluorwasserstoffsäure, welcher A. WERNER die vorläufige Formel $\left[Fe^{III}{}^{(OH_2)_2}_{Fl_4}\right]$ $[Fe(OH_2)_6]$ zuerteilt. DEUSSEN u. KESSLER (*Monatsh.* **28**, (1907) 163; *C.-B.* **1907** I, 1554). Vgl. auch DEUSSEN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 958). — Über künstliche und natürliche Doppelfluoride s. E. BAUD (*Compt. rend.* **135**, 1337; *C.-B.* **1903** I, 354), über die Isomorphie der Doppelfluoride und Doppeloxyfluoride zweiwertiger Metalle vom Typus $ZnSiFl_6,6H_2O$ und $ZnMoO_2Fl_4,6H_2O$ s. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **42**, 474; *C.-B.* **1907** I, 2). — Eine umfangreiche Zusammenstellung von Haloiddoppelsalzen nach Typen geordnet, welche durch das Verhältnis der Anzahl der Atome der beiden Metalle bestimmt werden, wurde von H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* **26**, 389; *C.-B.* **1901** II, 1326) angegeben. Die Tabelle beschränkt sich auf die Salze der Alkalimetalle, des NH_4 und des einwertigen Tl. Nach ihrem Verhalten in Lsgg. lassen sich die Haloiddoppelsalze in drei Gruppen einteilen: 1. in solche Salze, welche komplexe Ionen bilden; 2. in solche, welche aus W. oder verdünnten Säuren kristallisiert werden können und 3. in solche, welche für ihre B. die Ggw. eines Überschusses eines ihrer Komponenten benötigen. Die Leichtigkeit der B. der Haloiddoppelsalze wächst an von den Jodiden zu den Fluoriden. WELLS.

E. ***Fluoroxysalze.*** — In einigen der Fluordoppelsalze kann ein Teil des Fl durch O ersetzt werden. Das Wolframoxytetrafluorid, $WOFl_4$, läßt sich durch Umsetzung von $WOCl_4$ mit wasserfreier HFl oder durch Erhitzen von WO_3 mit $PbFl_2$ (oder Wismutfluorid oder Kryolith) erhalten. Versuche zur

Darst. eines Wolframdioxydifluorids führten nur zu einem Gemenge dieses Fluorids mit dem $WOFl_4$. Ruff, Eisner u. Heller (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 256). — Über Vanadinoxyfluoride ($2KFl,VO_2Fl$ und $3NH_4Fl,VOFl_2$) s. Melikoff u. Kasanetzky (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 242). — S. auch F. Ephraim (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 80), Melikoff u. Kasanetzky (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 77; *C.-B.* **1904** I, 1194; *Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 442). — Über einige komplexe Fluorsalze s. Miolati u. Aloisi (*Atti dei Linc.* [5] **6** II, 376; *C.-B.* **1898** I, 308). — Über Fluoroxyniob- und Fluoroxywolframverbb. s. auch bei Nb und W. — Über die Konstitution von Fluoroxysalzen s. Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 81, 82). — Über die Einw. von H_2O_2 auf einige Fluoride und Oxyfluoride und die Darst. von fluoxypertitansauren Salzen s. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 438; *J. B.* **1895**, 503). Über Fluorperoxydsalze von Ti, V, Mo, W und Uran s. Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 35; *C.-B.* **1906** II, 745). Uber einige Fluoroxysalze des Kaliums s. Marchetti (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 66), über die Konstitution fluorhaltiger Silikate s. Clarke u. Diller (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **29**, (1885) 378); Daniel (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 297).

Auch mit Oxyden, Amiden, mit Phosphaten, Sulfaten, Arsenaten usw. vereinigen sich einige Fluoride.

Über die Anlagerung von HFl an Salze der Äthylschwefelsäure und einiger Sulfosäuren s. R. F. Weinland u. Kapeller (*Ann.* **315**, 357; *C.-B.* **1901** I, 929); über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate s. Weinland u. Alfa (*Ber.* **31**, (1898) 123; *Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 43). Über die Anlagerung von Kristallfluorwasserstoff an Oxalate und Ammoniumtartrat und an Salze von Sulfosäuren s. Weinland u. Stille (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1902** II, 1. Hälfte 87; *C.-B.* **1903** II, 826; *Ann.* **328**, (1899) 149; **328**, (1899) 140).

IX. Physiologisches Verhalten der Fluorverbindungen, besonders der Fluoride. — Die Salze der HFl wirken selbst in großer Verdünnung giftig auf die Pflanzen. Tamman (*Z. physiol. Chem.* **12**, (1888) 322). — Über die physiologische Wirkung der Fluorverbb. auf Kulturpflanzen s. auch H. Lasne (a. a. O.) sowie S. Suzuki u. K. Aso (*Bull. of the Coll. of Agric. Tokio* **5**, (1902), 187, 199, 473; *C.-B.* **1902** II, 1331; **1903** II, 585; **1904** II, 50). Ein Zusatz von $CaFl_2$ zum Boden erhöhte den Ertrag und die Menge des assimilierbaren Kaliums. Ampola u. de Grazia (*Staz. sperim. agrar. ital.* **39**, 590; *C.-B.* **1907** I, 496).

Über die Giftwirkung der Fluorverbb. auf den Organismus berichten H. B. Baldwin (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 517; *J. B.* **1899**, 399), ferner Fr. Swarts (a. a. O.). Die Vergiftung mit NaFl äußert sich in Übelkeit, Diarrhöe, Erbrechen und Speichelfluß und führte sogar in einem Falle zum Tode. Baldwin. Über die Ablagerung von Fluorverbb. im Organismus nach Fütterung von NaFl s. auch J. Brandel u. N. Tappeiner (*J. B.* **1892**, 2179). H. Tappeiner (*Arch. exp. Path.* **25**, 203; *J. B.* **1889**, 2186). H. Schulz (daselbst S. 326; *J. B.* **1889**, 2186) hat die Wirkung des NaFl und der HFl auf den tierischen Organismus untersucht. S. auch Vila u. Piettre (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 685; *C.-B.* **1906** II, 1063). Über die Einw. von HFl und Fluoride auf Bakterien und Enzyme s. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, 337; *J. B.* **1890**, 2301; **1891**, 2754), Kastle u. Lœvenhart (*Am. Chem. J.* **24**, 491; *C.-B.* **1901** I, 263); Arthus (*Journ. de physiol.* **4**, 56); Hanriot (*Arch. de physiol.* **10**, 797); Lœvenhart u. Peirce (*J. of Biol. Chem.* **2**, 397; *C.-B.* **1907** I, 1209). — Über Trinkwassersterilisation mit Fluoriden s. Hetsch (*C.-B.* **1906** I, 1671).

X. Analytisches. A. *Nachweis.* — Durch die Eigenschaft des bei der Zers. der Fluoride mit konz. H_2SO_4 freiwerdenden HFl, Glas zu ätzen (vgl. unter Chem. Verhalten der Fluoride, S. 28). — Bei Ggw. von SiO_2 entweicht bei der Einw. von konz. H_2SO_4 $SiFl_4$. Dieses in verd. NH_3 eingeleitet, bildet H_2SiO_3, die namentlich beim Trocknen sichtbar wird, und NH_4Fl, welch letzteres durch $CaCl_2$ nachgewiesen werden kann. — Vgl. Hoppe-Seyler (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 331); Tamman (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 328); Knop (*C.-B.* **1882**, 637; *J. B.* **1882**, 1280); s. auch Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] 18, 200; *J. B.* **1878**, 281); J. A. Reich (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 985); H. Kreis (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 281); K. Daniel (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 299): Über die Empfindlichkeit der Tetrafluoridrk. auf Fl; Howard (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1238; *C.-B.* **1906** II, 1357); Woodman u. Talbot (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1437; *C.-B.* **1906** II, 1736). S. auch bei den Bestimmungsmethoden.

B. *Bestimmung.* — 1. *Gewichtsanalytische:* a) Als *Calciumfluorid* nach Fällung von in W. l. Fluoriden mittels $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ vgl. Friedheim (*Quantitative Analyse* **2**, (1897) 305); ferner Fricke (*St. u. Eisen* **24**, (1904) 889); Kneefland (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 1212);

Ehrenfeld (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 440) (neben H_2SO_4). Fluoride der Schwermetalle werden vorerst in Alkalifluoride umgewandelt: durch Fällung mit Na_2CO_3, Aufschließung mit Na_2CO_3 und SiO_2 (Berzelius), durch Austreiben des HFl und Auffangen in Ätzalkalilsg. Jannasch u. Röttgen (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 267). S. auch Weber (*C.-B. f. Min.* **1902**, 506). — b) Nach Austreiben des Fl als $SiFl_4$ und α) Auffangen desselben in einem gewogenen Apparate; R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 190); Brandl (*Ann.* **213**, (1882) 2; *J. B.* **1882**, 1531); Bullnheimer (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 101); v. Wingard (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 344); H. Lasne (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 167; *J. B.* **1888**, 2529); G. Harker (*Chem. N.* **82**, (1900) 56, 64; *C.-B.* **1900** II, 740); Daniel (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 257). S. auch Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655, 970); Wöhler (Rose-Finkener, *Handb. d. analyt. Chem.* **2**, (1871) 565). — β) Durch Überführung des $SiFl_4$ in K_2SiFl_6 und Wägen desselben. A. Carnot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 750, 1003; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 71; *J. B.* **1892**, 2050, **1893**, 2051); Berzelius-Rose (H. Rose, *Handb. d. analyt. Chem.* **2**, 884); Liversidge (*Chem. N.* **24**, (1871) 226; *Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 64; *J. B.* **1874**, 971); van Bemmelen (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 87); Prost u. Balthaser (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 292); Burk (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1902) 825; *C.-B.* **1902** I, 66); Marchetti (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 66). — γ) Durch Wägen des durch die Einw. des $SiFl_4$ auf W. ausgeschiedenen Siliciumdioxyds. Kletzinsky (*„Beitrag zur Chemie des Fluors“, Bericht der Handelslehranstalt von Porges, Wien* **1873**); S. Bein (*Rep. anal. Chem.* **1886**, 169; *J. B.* **1886**, 1907); Haswell (*Rep. anal. Chem.* **1886**, 223; *J. B.* **1886**, 1907); Tamman (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 328). — δ) Aus dem Gewichtsverlust nach Entweichen des $SiFl_4$. Wöhler (*Pogg.* **48**, (1839) 87); Weinland (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 45). — c) Durch Überführung des gefällten $CaFl_2$ in *Calciumsulfat.* Koninck-Meineke (*Mineralanalyse*, **1904**, 2. Bd., 389). Vgl. auch W. Lenz (*Ber.* **12**, (1879) 580); Deussen (*Monatsh.* **78**, (1907) I, 1554). — d) *Fällung mit $LiCl_2$-Lsg.* (Wägung als Li_2SO_4), *Fällung mit Thorchlorid-Lsg.* (Wägung als Oxyd). Delardier (*Chem. Weekblad* **1**, (1904) 324; *C.-B.* **1904** I, 1104). — Bestimmung mittels PbO (auch bei Ggw. von HNO_3) s. Rose-Finkener (*Handb.* **2**, (1871) 565, 569). — e) Nach Austreiben des Fl als HFl nach dem Grade seiner Einw. auf Glas. (Ätzmethoden.) Kobell (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 385); Ost (*Ber.* **26**, (1893) 151); H. Wislicenus (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 706); Graf Leiningen (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 967).

2. *Maßanalytische Bestimmungen.* — Das Fluorid wird in Ggw. von SiO_2 mit H_2SO_4 im trockenen Luftstrome behandelt, das $SiFl_4$ in einer mit A. versetzten KCl-Lsg. aufgefangen und die nach: $3SiFl_4 + 4KCl + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2K_2SiFl_6 + 4HCl$ entstehende HCl acidimetrisch bestimmt. Vgl. Koninck-Meinecke, *Mineralanalyse*, S. 390. S. Penfield (*Chem. N.* **39**, (1879) 189; *J. B.* **1879**, 1031); Gilbert (*Correspondenzblatt d. Vereins anal. Chemiker* **3**, (1880) 114). S. ferner Stolba (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 396). Tamman (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 328). H. Offermann (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 615). J. Knobloch (*Pharm. Ztg.* **39**, (1894) 558; *J. B.* **1894**, 2403). A. Hileman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 329; *Z. anorg. Chem.* **51**, 158; *C.-B.* **1907** I, 66). A. Hileman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 383; *C.-B.* **1907** I, 302).

3. *Gasometrische Methoden* (als $SiFl_4$). Hempel (*Gasanalytische Methoden*, S. 314). F. Öttel (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 505). Hempel u. Scheffler (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 1). (neben CO_2). Brandl u. Jodlbauer (*Z. Biolog.* **41**, (1901) 487; *C.-B.* **1901** II, 1093). E. Böhm (*Öster. Chem. Ztg.* [2] **10**, 61; *C.-B.* **1907** I, 1149).

C. *Spezielle Bestimmungsmethoden.* 1. Über die Bestimmung *des Fl neben SiO_2* s. auch Berzelius (*Schw.* **16**, (1816) 426). Rose (*Ann.* **72**, (1849) 343). Rose (*Handb.* (**1871**) 682). Harker (*Chem. N.* **82**, (1900) 56, 64). K. Daniel (a. a. O.). W. Hampe (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1521). F. Regelsberger (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1714). H. A. Weber (*Dissertation, Heidelberg* **1900**, 38; *C.-B.* **1902** II, 958). P. Carles (*Compt. rend.* **144**, (1907) 37, 201; *C.-B.* **1907** I, 753, 990). S. auch die Untersuchungen von Wilh. Graf zu Leiningen-Westerburg (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 967; *Inaug.-Dissert. München*, **1907**; *Z. Kryst.* **42**, 664; *C.-B.* **1907** I, 505). J. Schuch (*Z. f. landw. Vers. st.* **9**, (1905) 531; *C.-B.* **1905** I, 1617). Hintz u. Weber (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 30). Clarke u. Hillebrand (*Prakt. Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine*, S. 74). — Über die Trennung des Fl vom Gallium s. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **97**, 1464; *J. B.* **1883**, 1574).

2. *Über den Nachweis und die Bestimmung von Fl im Bier, Wein, Quellwasser, Fleischwaren, Butter* s. J. Brand (*Z. f. d. ges. Brauwesen* **1895**, 315; *J. B.* **1896**, 2208). Hefelmann (*Pharm. C.-H.* **36**, (1895) 249). Nivierè u. Hubert (*Monit. scient.* [4] **9**, (1895) 324). Amthor (*Pharm. C.-H.* **37**, (1896) 111). Sestini (*L'Orosi* **19**, (1896) 253; *J. B.* **1896**, 2207). W. Windisch (*Wochenschr. Brauerei* **13**, (1896) 449). Beckurts u. Lehrmann (*Ap. Ztg.* **18**, (1903) 369; *C.-B.* **1903** II, 146). K. Windisch (*Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **4**, (1901) 961). G. Paris (*L'Orosi* **23**, (1900) 1; *C.-B.* **1900** II, 143). Treadwell u. Koch (*Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 469; *C.-B.* **1904** II, 1623). Froidevaux (*J. Pharm. Chim.* [6] **20**, (1904) 11; *C.-B.* **1904** II, 846). A. Leys (*J. Pharm. Chim.* [6] **19**, (1904) 238; *C.-B.* **1904** I, 1108). Blarez *Chem. N.* **91**, 39; *Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 456). — 3. Über die Bestimmung des Fl in

Vegetabilien s. SCHUHMACHER (*Chem. Ztg.* **17,** Rep. 274; *J. B.* **1893**, 2052); in Pflanzenaschen s. OST (*Ber.* **26**, (1893) 151). — 4. In *organischer Substanz* s. LANDOLPH (*Ber.* **12**, (1879) 239; *Compt. rend.* **96**, (1883) 580; *J. B.* **1879**, 1062; **1883**, 1298). K. SEUBERT (*Ber.* **16**, (1885) 2644). J. VAN LOON u. V. MEYER (*Ber.* **29**, (1896) 841). BLUM u. VAUBEL (*J. prakt. Chem.* **57**, (1898) 383). — 5. In *brennbaren Gasen* s. MESLANS (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 71; *J. B.* **1893**, 2051).

FLUOR UND SAUERSTOFF.

Fluor wirkt bei gewöhnlicher Temp. sowie auch beim Erhitzen auf 500^0 nicht auf Sauerstoff ein. Bei der Einw. von Ozon auf Fluor wurde ein intensiver, von dem des Fluors ganz verschiedener Geruch beobachtet, der bald in einen starken Geruch von reinem Ozon übergeht. Möglicherweise entsteht zuerst eine unbeständige, sauerstoffhaltige Verb., die leicht bei Erhöhung der Temp. zerfällt oder durch eine Spur Feuchtigkeit zersetzt wird.

Leitet man einen Strom von Fluor in eine wss. Lsg. von KOH oder NaOH, so entsteht keine der HOCl analoge Verb. des Fluors, sondern dem Anschein nach eine Verb. von K_2O und H_2O_2 neben KFl. Auch das Verhalten des Fluors zu den Metalloxyden (z. B. CaO, BaO) zeigt, daß seine Affinität zum Sauerstoff eine sehr geringe ist. MOISSAN. (*Das Fluor und seine Verbindungen* **1900**, 123, 225).

FLUOR UND STICKSTOFF.

Übersicht: A. *Fluorstickstoff*, S. 34. — B. *Hydrazinfluorid*, S. 34. — C. *Ammoniumfluorid.* a) Basisches, S. 34. — b) NH_4Fl, S. 35. — c) $(NH_4)HFl_2$, S. 35. — D. NOFl, S. 36. — E. NO_2Fl, S. 37.

A. *Fluorstickstoff.* — Bei der Elektrolyse einer konz. Lsg. von NH_4Fl beobachtete H. N. WARREN (*Chem. N.* **55**, (1887) 402) an der Kathode ölige Tropfen, die mit größerer Heftigkeit als Chlorstickstoff explodieren sollen und nach ihm vielleicht Fluorstickstoff sind. — Nach O. RUFF u. E. GEISEL (*Ber.* **36**, (1903) 2677) entstehen hierbei keine öligen Tropfen, dagegen an der Kathode H, an der Anode N und O. Das an der Anode auftretende Gas war völlig fluorfrei, die Anodenfl. enthielt kleine Mengen einer Substanz, welche aus Kaliumjodid Jod ausscheidet. WARREN scheint Chlorstickstoff unter den Händen gehabt zu haben.

Fluorstickstoff entsteht nicht bei Einw. von Fl auf NH_4Fl, durch Umsetzung von AgFl mit NCl_3. Die Affinität zwischen Fluor und Stickstoff dürfte demnach nur äußerst gering sein. O. RUFF u. E. GEISEL. — Er bildet sich nicht durch Einw. des elektrischen Funkens auf ein Gemisch von Fluor und Stickstoff, ebenso nicht bei der Einw. in der Kälte. MOISSAN.

B. *Hydrazinfluorid. Diammoniumsemifluorid.* $(N_2H_4)(HFl)_2$. — Entsteht beim Zusatz von HFl zu einer alkoh. Hydrazinhydratlsg. und kann auch durch Eindampfen der mit HFl neutralisierten wss. Lsg. desselben erhalten werden. Kristallisiert im regulären System, schmilzt bei 105^0 und sublimiert unzersetzt, ll. in W., wl. in A., unl. in Ae., Benzol. Das Hydrazinmonofluorhydrat konnte bisher nicht erhalten werden. TH. CURTIUS u. H. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521).

			CURTIUS u. SCHULZ
N_2	28	38.88	38.61
H_6	6	8.35	8.56
Fl_2	38	52.77	53.11
$(N_2H_4)(HFl)_2$	72	100.00	100.28

C. *Ammoniumfluorid.* a) *Basisches.* — Normales NH_4Fl verschluckt viel Ammoniakgas und wird zu einem basischen Salz, welches beim Sublimieren das NH_3 verliert. BERZELIUS.

b) *Normales NH_4Fl.* α) *Bildung und Darstellung.* — Ammoniakgas vereinigt sich mit HFl ohne Freiwerden von W. H. DAVY. Mit Ammoniak übersättigte wss. HFl hinterläßt, neben Ätzkalk verdunstet, hexagonale Blättchen und Säulen von NH_4Fl, zu leicht zerbrechlich für Bestimmungen der Form. MARIGNAC (*Ann. Min.* XV, (1859) 221). Erhitzt man ein fein gepulvertes trockenes Gemenge von 1 T. NH_4Fl und 2¼ T. NaFl im Platintiegel mit abgekühltem Deckel, so sublimiert NH_4Cl-freies NH_4Fl in kleinen Säulen. BERZELIUS. — Durch Sublimation eines Gemenges von $(NH_4)_2SO_4$ und $CaFl_2$. W. MILLS (*D. R.-P.* 94849, (1896); *J. B.* **1897**, 475). — Zur Reinigung wird die wss. Lsg. in einer Platinschale mit NH_3 im kleinen Überschusse versetzt und durch ein mit HFl ausgezogenes, durch einen Platinring gehaltenes Papierfilter filtriert. P. T. AUSTEN u. F. A. WILBER (*Am. Chem. J.* **5**, 389; *J. B.* **1883**, 284).

β) *Eigenschaften.* — Über die Bildungswärme des NH_4Fl s. bei HFl, Neutralisationswärme, S. 19. — Luftbeständiges (nach MARIGNAC zerfließliches) Salz von sehr stechend salzigem Geschmack. — In W. ll., wl. in A.; die wss. Lsg. dürfte keine H-Ionen enthalten, da sie nicht imstande ist, Inversion einzuleiten. DEUSSEN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 340). — Über die Löslichkeit in Methylalkohol s. CARRARA (*Gazz. chim. ital.* **26**, 119; *J. B.* **1896**, 125). — Entwickelt bei Ggw. von W. schon bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen der wss. Lsg. NH_3 und geht in saures Salz über. WIEGLEB (*Crell. N. Entd.* **1**, 13). (Vgl. bei c.) — Unl. in flüssigem NH_3, RUFF u. GEISEL (*Ber.* **36**, (1903) 820). — Leichter schmelzbar und sublimierbar als NH_4Cl. Wird beim Glühen mit K in KFl unter Abgabe eines Gemenges von 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H zersetzt. H. DAVY. — Beim Glühen von SiO_2 und B_2O_3 mit NH_4Fl tritt leicht und vollständig Verflüchtung ein, Quarz kann erst durch wiederholte Behandlung mit NH_4Fl verflüchtigt werden. $Na_4P_2O_7$ wird durch Glühen mit NH_4Fl nur zum kleinsten Teile zersetzt, Natriumarsenit nur unvollständig, K_2SO_4 und KCl gar nicht; Na_2SO_4 wird zum Teil in NaFl verwandelt. Aus Al_2O_3, BeO, Fe_2O_3, ZrO_2, Cr_2O_3 und WO_3 wird durch die Behandlung mit NH_4Fl nichts verflüchtigt. Durch wiederholtes Glühen mit NH_4Fl können Ta_2O_5 und Nb_2O_5 vollständig verflüchtigt werden. ROSE-FINKENER (*Handb. d. analyt. Chem.* **1**, (1867) 694). — NH_4Fl greift nicht nur in feuchtem Zustande, selbst bei Überschuß von NH_3, WIEGLEB, sondern nach BERZELIUS auch trocken in der Kälte Glas an, indem es nach J. DAVY in NH_3 und $(NH_4)_2SiFl_6$ zerfällt; daher dient die Lsg. zum Ätzen des Glases. — Wird ähnlich der HFl (s. S. 24) in den Gärungsgewerben verwendet, ferner als Lötrohrreagens statt $KHSO_4$ und $CaFl_2$. N. W. LORD (*Chem. N.* **49**, (1884) 253; *J. B.* **1884**, 1543). S. auch H. WILL u. R. BRAUN (*Z. f. ges. Brauwesen* **27**, (1904) 521, 537, 553; *C.-B.* **1904** II, 1077). Analysen von Handelsprodukten: J. BRAND (*Z. f. ges. Brauwesen* **27**, 115; *C.-B.* **1904** I, 984).

			MARIGNAC
NH_4	18	48.65	
Fl	19	51.35	49.41
NH_4Fl	37	100.00	

Über die Zus. des NH_4Fl s. auch DEUSSEN (*Monatsh.* **28**, 163; *C.-B.* **1907** I, 1554).

c) *Saures Ammoniumfluorid.* $(NH_4)HFl_2$. (HFl,NH_4Fl). α) *Bildung und Darstellung.* — Durch Abdampfen des in W. gelösten normalen Salzes bei 34° bis 40°, wobei die Hälfte des NH_3 entweicht. BERZELIUS. Auch kann man eine wss. Lsg. von H_2SiFl_6 durch überschüssiges Ammoniak zersetzen. GMELIN. H. ROSE (*Pogg.* **108**, (1859) 19) übersättigt käufliche HFl mit NH_3 unter Zusatz von Ammoniumkarbonat und -sulfid, läßt in Glasgefäßen absitzen, dampft das Filtrat in Platin im Wasserbade unter Zusatz von festem Ammoniumkarbonat zur Trockne und zerreibt den Rückstand

sehr sorgfältig. Das trockne Salz läßt sich, falls es frei von Klümpchen erhalten war, in Schachteln von Guttapercha aufbewahren, ohne Feuchtigkeit anzuziehen.

β) *Eigenschaften.* — Körnige, nach GMELIN säulenförmige Kristalle, $D._{12}^{12}$ 1.211, BÖDECKER (*Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig* **1860**), in trockner w. Luft beständig, BERZELIUS, MARIGNAC, bei gewöhnlicher Temp. (sehr wenig, MARIGNAC) zerfließend. BERZELIUS. Rhombisch. Kombinationen eines Prismas von 91°50′ mit dem basischen Pinakoide; bisweilen stumpfen die beiden anderen Pinakoide die Kanten des Prismas ab. MARIGNAC. In W. ll. Verflüchtigt sich in der Hitze als weißer stechender Rauch, der beim Einatmen sehr nachteilig wirkt. — Zersetzt beim Erhitzen einige Modifikationen des Siliciumdioxyds leicht, andere schwieriger, zersetzt Silikate weit vollständiger als HFl, wenn dieselben mit 6 T. des Salzes und W. zum Brei gemischt, ausgetrocknet und zum schwachen Rotglühen erhitzt werden. H. ROSE. Gibt mit einem Strome von 5 Amp. elektrolysiert reines Fluor. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **36**, (1903) 820). Vgl. auch MOISSAN (*Compt. rend.* **133**, (1901) 713).

			MARIGNAC
NH_4	18	31.58	31.44
H	1	1.75	
Fl_2	38	66.67	66.13
$(NH_4)HFl_2$	57	100.00	

D. *Nitrosylfluorid.* NOFl. a) *Bildung.* — Bei der Dest. von NaFl mit $NaNO_3$ und konz. H_2SO_4 bei etwa 230° wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche weniger stark raucht als wasserfreie HFl, Platin und Paraffin nicht angreift und vulkanisierten Kautschuk rasch zerfrißt. GORE (*J. Chem. Soc.* **22**, (1869) 391, 393). O. RUFF u. K. STÄUBER (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 190) haben auf diesem Wege keine Verb. isolieren können.

b) *Darstellung.* — Durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit AgFl. Ein mit NOCl beschickter Glaskolben wird mittels eines Glasrohres durch Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen, 1 cm weiten Pt-Rohr verbunden, welches mit trockenem AgFl beschickt und auf 200 bis 250° erhitzt wird. Dieses mündet, durch Paraffin gedichtet, in einen Hahnkolben aus Platin, dessen anderes Ende ein $CaCl_2$-Rohr abschließt. Das auf —5° abgekühlte NOCl destilliert nur langsam über das AgFl, so daß die Dest. von 10 bis 15 g NOCl ca. 3 Stunden währt. Die Operation wird mit dem Destillat zweimal wiederholt, hierauf zur Entfernung der letzten Reste von NOCl fraktioniert destilliert. RUFF u. STÄUBER.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Masse, die bei ca. —134° zu einer Flüssigkeit schmilzt mit einem Sdp. —56°. — Das Gas ist farblos, greift trockenes Glas wenig, feuchtes heftig an. — $D._{23}^{760.1}$ 1.683, Mol.-Gew. 47.25; $D._{32}^{758.9}$ 1.721, Mol.-Gew. 48.25; $D._{23.5}^{758.9}$ 1.699, Mol.-Gew. 47.7. (Theor. Mol.-Gew. 49.09). RUFF u. STÄUBER.

d) *Chemisches Verhalten.* — Das Gas ähnelt in seiner Reaktionsfähigkeit dem Fluor und dem NO_2Fl (vgl. dieses), unterscheidet sich von diesem durch die D. und sein Verhalten gegen W. und gegen J: mit W. bildet sich zuerst eine blaue Lsg., die sich weiter unter B. von NO und HNO_3 zersetzt, mit Jod reagiert es nicht. — Si, B und roter P reagieren mit NOFl schnell in der Kälte unter Feuererscheinung, ähnlich auch Sb und As unter starker Wärmeentw. J, S und C wirken weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein. Na gibt beim Erhitzen unter Feuererscheinung NaFl; Sn erst in der Wärme unter B. weißer Dämpfe. — Schwache Rkk. gaben Pb, Al, Bi und Cu. — Organische Substanzen, wie Stärke, Kautschuk und Fließpapier werden unter B. von HFl angegriffen. — Bei den Rkk. mit Metallen und Metalloiden entsteht NO, bei den Rkk. mit doppelter Umsetzung bilden sich die braunen Dämpfe des N_2O_3. — Die Analyse ergab, daß der gesamte Stickstoff in dreiwertiger Form vorhanden ist. Das molekulare Verhältnis NO : Fl berechnet sich nach der Analyse: NO : Fl = 1 : 1.0004. RUFF u. STÄUBER.

E. *Nitrylfluorid.* NO_2Fl. a) *Darstellung.* — Durch Einw. von NO auf überschüssiges Fluor bei der Temp. des fl. O nach: $2NO + Fl = NO_2Fl + N$ erhalten (s. S. 9). Hierbei entsteht zuerst ein fester, weißer Körper, der sich bei steigender Temp. in eine farblose Flüssigkeit umwandelt. Gleichzeitig kondensiert sich in der verwendeten, auf —80° abgekühlten Röhre eine andere farblose Flüssigkeit, die sich als Nitrylfluorid erwies. — Dieselbe wird zur Entfernung des beigemengten Fl zweimal rektifiziert. H. MOISSAN u. P. LEBEAU (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1573, 1621).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Bei gewöhnlicher Temp. farbloses, stark stechend riechendes Gas, welches die Schleimhäute heftig angreift. D. 2.24. Schmp. —139°. Sdp. —63.5° MOISSAN u. LEBEAU.

c) *Chemisches Verhalten.* — Besitzt eine große chemische Energie, reagiert bei gewöhnlicher Temp. mit einer großen Anzahl von Elementen. — Von W. wird es nach: $NO_2Fl + H_2O = HNO_3 + HFl$ zersetzt. — In der Kälte verbindet es sich nicht mit H, reagiert auch nicht mit Fl und Cl. — Gibt mit trockenem Jod JFl_5. — Schwefel und Se, ebenso N sind ohne Einw., roter P, As, Sb reagieren lebhaft bei gewöhnlicher Temp., ebenso B, weniger energisch Si, amorpher C auch nicht bei dunkler Rotglut. — Wird von den Alkali- und Erdalkalimetallen und von kristallisiertem Thorium energisch zersetzt, ebenso von schwach erhitztem, reduziertem Fe. Aluminiumpulver wird in der Kälte nicht angegriffen. Von Hg wird das Gas beim Umschütteln vollständig absorbiert. — Macht aus Jodiden und Bromiden in der Kälte die Halogene frei. Greift Glas schon bei gewöhnlicher Temp. an. Reagiert heftig mit vielen organischen Verbb., wie A., Ae., Benzol, Chlf, CCl_4, Terpentin. MOISSAN u. LEBEAU.

			MOISSAN u. LEBEAU	
Fl	19.00	29.24	28.01	29.06
N	14.04	21.53	20.06	20.91
O_2	32.00	49.23		
NO_2Fl	65.04	100.00		

FLUOR UND SCHWEFEL.

Übersicht. A. Schwefelhexafluorid, S. 37. — B. Thionylfluorid, S. 38. — C. Sulfurylfluorid, S. 39. — D. Fluorsulfonsäure. S. 40.

A. *Schwefelhexafluorid, Schwefelperfluorid.* SFl_6. a) *Ältere Angaben über Schwefelfluorid.* — Eine Verbb. von Fl und S wird durch Dest. von $PbFl_2$ oder $HgFl_2$ mit S erhalten. H. DAVY. DUMAS. Unter 140° wird $PbFl_2$ nicht durch S zersetzt, darüber hinaus entsteht SFl_4 PFAUNDLER. — Nach GORE (*Chem. N.* **24**, (1871) 291) bildet sich Fluorschwefel durch Einw. von S auf geschmolzenes AgFl neben Ag_2S. — Schwerer, farbloser Dampf, welcher sich unter gewöhnlichem Druck bei 0° nicht kondensieren läßt, an der Luft stark raucht und einen charakteristischen Geruch hat, der zugleich an Chlorschwefel und SO_2 erinnert. — Zus. nicht ermittelt.

b) *Bildung und Darstellung.* — Durch Einw. von Fl auf S entstehen zwei gasförmige Verbb., von denen die eine durch KOH absobiert, die andere nicht absorbiert, aber durch Natriumdämpfe zersetzt wird. Das nicht durch KOH absorbierte Gas ist SFl_6. 5 bis 6 g S werden in einem in einer Kupferröhre befindlichen Kupferschiffchen zwei Stunden lang einem Fluorstrome ausgesetzt, die entstehenden Gase durch ein kupfernes Schlangenrohr geleitet, welches (durch CO_2 und Aceton) auf — 80° abgekühlt wird. Das in dem Schlangenrohr befindliche fl. und feste Kondensat wird durch Entfernung des Rohrs aus

der Kältemischung langsam vergast, durch eine konz. Lsg. von KOH geleitet und durch geschmolzenes KOH getrocknet. Zur vollständigen Reinigung wird das Gas durch Abkühlung auf -80^0 nochmals zum Erstarren gebracht und unter Entfernung der ersten Anteile wiederholt fraktioniert. Moissan u. Lebeau (*Compt. rend.* **130**, (1900) 865, 984).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas, erstarrt bei -55^0 zu einer weißen kristallinischen Masse, die wenig oberhalb ihres Schmp. siedet. Sehr wl. in W., wl. in Alkohol. D. 5.03 im Mittel (Theor. für SFl_6 D. 5.06). Moissan u. Lebeau.

Bei 211^0 absol. erreicht der Druck der festen Verb. 760 mm, der Schmp. liegt oberhalb dieser Temp., die kritische Temp. ist 327^0 absol. (54^0). Das Brechungsvermögen zeigt keine einfache additive Beziehung zu denen der in der Verb. enthaltenen Elemente. Prideaux (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 19; *C.-B.* **1906** I, 1524).

d) *Chemisches Verhalten.* — Verhält sich trotz des hohen Fluorgehaltes bei den meisten Rkk. merkwürdig träge, wie Stickstoff: 1. Bei der Einw. des elektrischen Effluviums erwies es sich beständig. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 205; *C.-B.* **1900** II, 938). Beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens wird es nur partiell zersetzt; reagiert nicht beim Erhitzen mit H; läßt man durch das Gemisch den elektrischen Funken schlagen, so bildet sich zuerst HFl und H_2S, welche dann aufeinander in Ggw. des Glases unter B. von S, H_2SiFl_6 und Siliciumdioxydhydrat einwirken, während an den Gefäßwandungen sich ein hellgelber, fester Körper abscheidet. — 2. Reagiert nicht mit Fl, ebenso nicht mit Cl und J bei Rotglut. Moissan u. Lebeau. — Br absorbiert nicht, Berthelot. Reagiert mit O erst unter dem Einfluß des Induktionsfunkens. Wird durch S bei hoher Temp. unter B. von fluorärmeren Verbb. zersetzt; geringer ist die Zers. durch Se. — P, As, B, Si, C sind ohne Einw. — 3. Na schmilzt in dem Gase, ohne im geringstem angegriffen zu werden; erst bei stark erhöhter Temp. erfolgt Rk. unter Feuererscheinung. Ca und Mg reagieren bei dunkler Rotglut, Cu und Ag bleiben unverändert. — 4. HCl und NH_3 werden durch SFl_6 nicht verändert, H_2S reagiert schnell, nach: $SFl_6 + 3H_2S = 6HFl + 4S$. Moissan u. Lebeau. Wird durch saure Cu_2Cl_2-Lsg. und Thiophen nicht in nennbarer Menge absorbiert. Berthelot.

			Moissan u. Lebeau	
S	32.06	21.95	22.0	22.25
Fl_6	114	78.05	78.40	78.62
SFl_6	146.06	100.00	100.40	100.87

B. *Thionylfluorid.* $SOFl_2$. a) *Bildung.* — Man erhält gasförmige Fluoride des Schwefels, wenn man Chlorderivate des Schwefels mit verschiedenen Fluoriden besonders mit wasserfreiem Zinkfluorid behandelt. Aus Thionylchlorid wurde auf diesem Wege $SOFl_2$ erhalten. Meslans (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 391; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 308; *J. B.* **1896**, 368). Bei der Einw. von Fluor auf $SOCl_2$ behufs Darst. von $SOFl_2$ wurde die B. eines anderen, noch nicht näher untersuchten Oxyfluorids beobachtet. Moissan u. Lebeau (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1439).

b) *Darstellung.* — 1. Aus $AsFl_3$ und $SOCl_2$ nach: $2AsFl_3 + 3SOCl_2 = 3SOFl_2 + 2AsCl_3$: Ein Gemisch von 26.4 g $AsFl_3$ und 35.7 g $SOCl_2$ wird rasch in Glasröhren von 20 mm Durchmesser, die an einem Ende geschlossen sind, eingefüllt. Der untere Teil der Röhren wird sofort abgekühlt, der obere Teil zugeschmolzen. Die Röhren werden dann 30 Minuten lang auf 100^0 erhitzt nach dem Erkalten auf -80^0 abgekühlt. sodann geöffnet und das sich bei -35^0 verflüchtigende $SOFl_2$ über Hg aufgefangen. Geringe Mengen von beigemengtem $AsFl_3$ und $SOCl_2$ entfernt man, indem man das Gas durch eine auf -23^0 abgekühlte gläserne Schlange leitet und event. nochmals verflüssigt. Moissan

u. Lebeau (*Compt. rend.* **30**, (1900) 1436). — 2. Durch Erhitzen von Schwefelstickstoff mit HFl bei Ggw. von W. und CuO. Ausbeute fast quantitativ. In einer im Wasserstoffstrome getrockneten Bombe, einem eisernen Zylinder, welcher innen mit Cu ausgekleidet und in dessen aufgeschraubten Deckel kupferne Abzugsröhren mit Hartlot eingelötet sind, kondensiert man in einer Kältemischung über 2 g Schwefelstickstoff und 1.85 g CuO ca. 70 g HFl, erhitzt dann die Bombe 2 Stunden im Ölbade auf 100°, kühlt ab, drückt nach dem Öffnen das Thionylfluorid mittels trockenen Wasserstoffs durch ein mit NaFl gefülltes Rohr in eine durch fl. Luft gekühlte Vorlage und kondensiert in demselben. O. Ruff u. Thiel (*Ber.* **38**, (1905) 549).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses, an feuchter Luft schwach rauchendes Gas von ähnlich unangenehmem, erstickendem Geruch wie $COCl_2$, Sdp. ca. -32^0, Moissan u. Lebeau, $Sdp._{760}$ -30^0, Ruff u. Thiel, wird bei -30^0 verflüssigt, Meslans, D. im Mittel 2.93, Moissan u. Lebeau, 2.9, Meslans, 3.0076; Schmp. -110^0, Ruff u. Thiel. — Greift die Respirationsorgane heftig an, Meslans. L. in $AsCl_3$, Ae., Benzol, Terpentinöl. Moissan u. Lebeau.

d) *Chemisches Verhalten.* — 1. Bei der Einw. des Induktionsfunkens wird erst eine geringe Menge Fluor frei, später entsteht durch Rk. mit dem Glas $SiFl_4$ und SO_2. Beim Erhitzen im Glasrohr zersetzt sich völlig trockenes $SOFl_2$ erst bei 400° langsam in $SiFl_4$ und SO_2. Moissan u. Lebeau. Die große Beständigkeit des $SOFl_2$ bei höherer Temp. zeigte sich bei wiederholtem Durchleiten durch ein mit Platinschwamm gefülltes, weißglühendes Platinrohr; eine Oxydation zu SO_2Fl_2 fand nicht statt. Ruff u. Thiel. — 2. W. zersetzt bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam nach: $SOFl_2 + H_2O = SO_2 + 2HFl$. Moissan u. Lebeau. — Bei der Einw. von Wasserstoff auf $SOFl_2$ finden bei höherer Temp. mit den Zersetzungsprodd. des letzteren sekundäre Rkk. unter B. von S, H_2S, H_2O usw. statt. — Läßt man durch ein Gemisch von $SOFl_2$ und O den Induktionsfunken treten, so entsteht ein neues Schwefeloxyfluorid, welches nicht von W., wohl aber von KOH absorbiert wird. Moissan u. Lebeau. Dasselbe konnte von Ruff u. Thiel nicht erhalten werden. — 3. $SOFl_2$ ist gegen reines Cl und Br inaktiv, mit Cl im Sonnenlichte oder in Ggw. von Kohle tritt Zers. unter B. von SO_2Cl_2 ein. Ruff u. Thiel. Mit HCl erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. Rk. Moissan u. Lebeau. — 4. Mit NH_3 reagiert die Verb. unter B. eines Gemenges von Thionamid, $SO(NH_2)_2$ und NH_4Fl. Meslans. — Mit wenig NH_3 entsteht eine orangegelbe Masse, die bei weiterem Zusatz von NH_3 weiß wird. Moissan u. Lebeau. — NO wirkt nicht ein, mit N_2O_3 und Feuchtigkeit entsteht Nitrosulfonsäure. Ruff u. Thiel. — 5. S und P sind bei 500° ohne Einw. Durch Na wird die Verb. bei höherer Temp. zersetzt und vollständig absorbiert. — H_2S ist in der Kälte ohne Einw.; beim Erwärmen tritt Zers. ein unter B. von Schwefel, W. und HFl. Moissan u. Lebeau.

			Moissan u. Lebeau 1	Moissan u. Lebeau 2	Ruff u. Thiel
S	32.06	37.25	36.30	36.85	37.28
Fl_2	38.00	44.15	44.10	44.40	44.29
O	16.00	18.60			
$SOFl_2$	86.06	100.00			

C. *Sulfurylfluorid.* SO_2Fl_2. a) *Darstellung.* — 1. Durch Einw. von gasförmigem SO_2 auf Fl und Einleitung der Rk. mittels eines auf elektrischem Wege glühend gemachten Platindrahtes. — Details der Apparatur vgl. im Original. — Die erhaltene Verb. ist noch durch etwas Thionylfluorid, überschüssiges SO_2 und O verunreinigt, von denen die beiden ersteren durch Einw. von W. entfernt werden. Die Verb. wird hierauf noch durch geschmolzenes KFl von W. befreit und durch Verflüssigung bei -80^0 der hierbei gasförmig

bleibende Sauerstoff entfernt. — 2. Bei Einw. von Fl auf feuchten H_2S verbrennt ersteres mit blauer Flamme unter B. von H_2S, $SiFl_4$, SFl_6, $SOFl_2$ und SO_2Fl_2. — Bei der Einw. von Fl auf trockenen H_2S in einem Glasapp. entsteht dasselbe Gemisch; der nötige O wird von dem durch Einw. von HFl auf Glas entstehenden H_2O geliefert. H. Moissan u. P. Lebeau (*Compt. rend.* **132**, (1901) 374).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Sehr beständige Verbindung. Farbloses, geruchloses Gas, welches sich bei -52^0 verflüssigt und im fl. Sauerstoff erstarrt; Schmp. -120^0; bei dieser Temp. beträgt die Tension 65 mm, bei -80^0 ist dieselbe 241 mm. D.[15] im Mittel 3.55 (ber. 3.53). — Ist selbst bei $+150^0$ ohne Einw. auf W. — Dasselbe löst bei $+9^0$ ca. $^1/_{10}$ seines Vol., A. bei derselben Temp. ca. 3 Vol. Unl. in konz. H_2SO_4. Moissan u. Lebeau.

c) *Chemisches Verhalten.* — 1. Beim Erhitzen des $SOFl_2$ in einem Rohr aus böhmischem Glas bis zum Weichwerden des Glases entstehen $SiFl_4$ und SO_3. — 2. Wss. KOH wirkt nach: $SO_2Fl_2 + 4KOH = K_2SO_4 + 2KFl + 2H_2O$. – Schneller wird es noch durch eine alkoh. Lsg. von KOH absorbiert, sehr langsam von Kalk- oder Barytwasser. — 3. Mit einem Überschusse von Wasserstoff erhitzt, wird es unter B. einer weißen, festen Substanz zersetzt, welche mit W. zusammengebracht die Rkk. von H_2SO_4 und HFl zeigt. — Fl ist ohne Einw., ebenso O bei der Erweichungstemp. des Glases. S zersetzt bei beginnender Rotglut bei Ggw. von Glas unter B. von SO_2 und $SiFl_4$; ähnlich wirkt Se. P und As sind ohne Einw. — 4. Si reagiert langsam bei dunkler Rotglut unter B. von $SiFl_4$ und SO_2; B und C zersetzen bei dunkler Rotglut nicht. — 5. Na wirkt bei Schmelztemp. noch nicht auf die Verb. ein; bei etwas erhöhter Temp. erfolgt vollständige Absorption. Ca vereinigt sich mit SO_2Fl_2 bei dunkler Rotglut unter Feuererscheinung, Fe ist ohne Einw. — 6. HCl reagiert nicht bei dunkler Rotglut, sehr rasch dagegen H_2S. — 7. NH_3 vereinigt sich bei gewöhnlicher Temp. langsam mit SO_2Fl_2 unter B. einer weißen, festen Substanz, die in W. l. ist und nach der Menge des absorbierten Gases die Zus. $SO_2Fl_2,5NH_3$ hat. Moissan u. Lebeau.

			Moissan u. Lebeau		
S	32.06	31.41	31.73	31.86	31.60
Fl_2	38.00	37.24	36.87	37.42	36.98
O_2	32.00	31.35			
SO_2Fl_2	102.06	100.00			

D. *Fluorsulfonsäure.* HSO_3Fl. — Wasserfreie HFl vereinigt sich mit SO_3 unter Zischen und starker Wärmeentw. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 1 Mol. SO_3 auf 6 Mol. HFl weniger stark raucht als einer der beiden Bestandteile, den elektrischen Strom schlechter leitet als wasserfreie HFl und sich mit mehr SO_3 mischt. Gore. Gasförmige HFl wird von konz. H_2SO_4 absorbiert und beim Erhitzen unverändert wieder entwickelt. Pfaundler. Mit konz. H_2SO_4 mischt sich wasserfreie HFl bei -29^0 bis -18^0 ruhig. Gore. — Man bringt in einem Pt-App. SO_3 mit HFl unter Abkühlung mit Eis und $CaCl_2$ zusammen, erwärmt zur Entfernung des überschüssigen HFl auf 25^0 bis 30^0 und leitet durch die trockene Masse CO_2. T. E. Thorpe u. W. Kirmann (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 921; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 63; *J. B.* **1892**, 550). — Dünne, farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, unter geringer Zers. bei 162.6^0 siedet, einen schwachen stechenden Geruch besitzt und wenig auf die trockene Haut einwirkt. — Bei der Dest. der Verb. tritt geringe Zers. ein, wahrscheinlich unter B. von SO_2Fl_2 und H_2SO_4. — Zersetzt sich mit W. mit fast explosiver Heftigkeit. Greift Glas nur langsam, schneller bei Ggw. von feuchter Luft an, schnell Pb unter B. von $PbSO_4$ und $PbFl_2$. Thorpe

u. KIRMANN. — Nach den Analysen berechnet sich das Verhältnis von SO_3: HFl zu 1: 1.11, 1.12, 1.14. THORPE u. KIRMANN.

E. $SO_2Fl_2,5NH_3$. — Entsteht nach MOISSAN u. LEBEAU bei der Einw. von NH_3 auf SO_2Fl_2 als feste weiße Masse (vgl. bei C).

FLUOR UND SELEN.

A. *Selenhexafluorid.* $SeFl_6$. — Wird Selendampf über in einer Platinkugel schmelzendes $PbFl_2$ geleitet, so entsteht Selenfluorid, welches sich in der Vorlage zu Kristallen verdichtet. Dieselben lassen sich in starker Hitze unzersetzt verflüchtigen, lösen sich in konz. HFl, werden aber durch W. sogleich zersetzt. G. J. KNOX. — $SeFl_6$ wurde durch Einw. von Fl auf Se bei —78^0 als Gas erhalten. — Schmp. oberhalb 234^0 (absolut). Die kritische Temp.: 72.35^0. Das Brechungsvermögen zeigt keine einfache additive Beziehung zu den in der Verb. enthaltenen Elementen. PRIDEAUX (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 238; **22**, (1906) 19; *C.-B.* **1906** I, 175, 1524).

B. *Ammoniummonofluoselenat.* $(NH_4)_2SeO_3(OH)Fl$. — Man löst $(NH_4)_2SeO_4$ in überschüssiger HFl, konzentriert bei sehr mäßiger Wärme und läßt im Exsikkator über CaO verdunsten. — Bei zu starker Konzentration scheidet sich $(NH_4)HFl_2$ aus. Konzentrationsverhältnisse sind schwer anzugeben. Wird am besten durch Impfen erhalten. — Dem Kaliumfluoselenat (vgl. Bd. II, 1, S. 130) ähnliche rhombische Kristalle. Beobachtet: a(100); b(010); s(011); der Winkel zwischen s(011) und b(010) ca. 32.5^0; Achsenebene (010); auf a tritt die stumpfe Bisektrix aus. — Verliert, wenn völlig trocken, an feuchter Luft seinen Glanz ziemlich rasch. Nicht hygroskopisch, aber in W. ll. unter Zers. zu einer stark HFl-sauren Lsg.

Ist vielleicht $(NH_4)_2SeO_4$, an welches sich HFl unter Aufrichtung eines an Se gebundenen O-Atoms angelagert hat, also $\begin{matrix} O \\ Fl \\ HO \end{matrix} \gg Se \lessgtr \begin{matrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{matrix}$. — WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 58).

		WEINLAND u. ALFA		
NH_3	17.12	17.0		
Se	39.69	39.0	39.6	
Fl	9.54	9.47	9.42	
O	20.08	(Diff.) 19.93		
H_2O	13.57	14.6	14.5	14.1
$(NH_4)_2SeO_3(OH)Fl$	100.00	100.00		

Hugo Ditz.

CHLOR.

Ältere Literatur:

Chlor überhaupt: SCHEELE. *Opusc.* **1**, 247. — WESTRUMB. *Crell. Ann.* **1**, (1790) 3. — BERTHOLLET. *Mém. de l'acad. des scienc.* **1785**, 276; *Crell. Ann.* **2**, (1790) 444. — *Ann. Chim.* **84**, 54; *Gilb.* **42**, (1812) 299. — CHENEVIX. *Nichols. J. of Nat. Phil.* **1802**, 171 u. 229; *Gehl.* **1**, 583; Ausz. *Gilb.* **12**, (1802) 416. — HUMPHRY DAVY. *Schw.* **3**, (1811) 79, 93, 95, 205 u. 256; *Gilb.* **35**, (1810) 460; **36**, (1810) 188; **39**, (1811) 3, 43 u. 90. — *Gilb.* **45**, (1813) 117. — GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherches* **2**, 93. — *Mém. d'Arcueil* **2**, 357; Ausz. *Gilb.* **35**, (1810) 8. — GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* **91**, 96; *Schw.* **14**, (1815) 79. — BERZELIUS. *Gilb.* **37**, (1811) 458; **38**, (1811) 217 u. 227; **42**, (1812) 288 u. 299.

H. DAVY u. FARADAY. Flüssiges Chlor. *Phil. Trans.* **1823**, 160 u. 198; *Ann. Phil.* **5**, 304 u. 393; *Kastn. Arch.* **1**, 89; Ausz. *Schw.* **38**, (1823) 116.

FARADAY. Chorhydrat. *Quart. Journ. of Sc.* **15**, 71; *Kastn. Arch.* **1**, 89; Ausz. *Schw.* **38**, (1823) 116 u. 301.

Der Name Chlor ist abgeleitet von chloros (χλωρος) grün.

Übersicht: I. *Geschichte,* S. 42. — II. *Vorkommen.* 1. Als Salzsäure, 2. als Chloride. a) In Mineralien, Wässern usw., S. 43. — b) Im pflanzlichen und tierischen Organismus, S. 43. — III. *Bildung und Darstellung.* A. Gasförmiges Chlor. a) Laboratoriumsmethoden, S. 44. — b) Technische Darstellung (Spezialübersicht daselbst), S. 47. — B. Flüssiges Chlor. a) Bildung, S. 57. — b) Laboratoriumsdarstellung, S. 57. — c) Technische Darstellung, S. 57. — d) Aufbewahrung und Transport, S. 57. — C. Festes Chlor, S. 58. — IV. *Physikalische Eigenschaften.* A. Gasförmiges Chlor, S. 58. — B. Flüssiges Chlor, S. 61. — C. Festes Chlor, S. 63. — V. *Chemisches Verhalten.* A. Gasförmiges Chlor, S. 63. — B. Flüssiges Chlor, S. 66. — VI. *Chlor und Wasser.* A. Chlorwasser, S. 66. — B. Chlorhydrat, S. 70. — VII. *Atomgewicht,* S. 72. — VIII. *Wertigkeit,* S. 73. — IX. *Physiologisches Verhalten,* S. 73. — X. *Analytisches,* S. 74. — XI. *Anwendung,* S. 74.

I. Geschichte. — Aus dem Kochsalz scheinen die Alchemisten zuerst die wss. *Salzsäure* erhalten zu haben; PRIESTLEY entdeckte mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate das HCl-Gas. Bei der Behandlung von Braunstein mit HCl erhielt SCHEELE 1774 zum ersten Male das Chlorgas, welches er nach der damaligen Lehre als eine ihres Phlogistons beraubte, also *dephlogistisierte Salzsäure* ansah. BERTHOLLET zeigte 1785, der eben aufgekommenen antiphlogistischen Chemie gemäß, daß dieses Cl als eine mit O verbundene, als eine oxygenierte Salzsäure zu betrachten sei, eine bis 1809 allgemein angenommene Meinung. In diesem Jahre zeigten jedoch GAY-LUSSAC u. THÉNARD, durch viele Versuche unterstützt, daß sich die chemischen Verhältnisse des Cl auch verstehen lassen, wenn man dasselbe als einfache Substanz betrachtet. H. DAVY war der erste, welcher 1810 dieser jetzt allgemein angenommenen Ansicht den Vorzug und dem *Chlor* seinen Namen gab. Die *Chlormetalle* wurden am frühesten von GAY-LUSSAC u. THÉNARD untersucht.

Schon BERTHOLLET kannte die durch farbenzerstörende Kraft ausgezeichneten Verbindungen, welche aus Cl und wss. Alkalien erhalten werden. BERZELIUS (*Lärbok,* 2. Upl., 1, 489, 628 u. 631; *Berzel. J. B.* 8, 158) begründete 1817 die Ansicht, in diesen Lsgg. sei neben Chlormetall das Alkalisalz einer im Vergleich zur Chlorsäure sauerstoffärmeren Säure des Cl, wahrscheinlich der Säure Cl_2O_3 enthalten. BALARD zeigte 1834, daß die Bleichsalze Gemische von Metallchlorid mit Hypochlorit sind (eine Ansicht, welche nach KOLBS Untersuchungen nicht auf den trocknen Chlorkalk ausgedehnt werden darf) und stellte die

unterchlorige Säure für sich dar. — MILLON entdeckte 1843 die *chlorige Säure.* H. DAVY und Graf STADION entdeckten 1815 gleichzeitig das *Chloroxyd* oder die *Unterchlorsäure,* welche von CHENEVIX bemerkt, aber für Chlorsäure gehalten worden war. BERTHOLLET lehrte zuerst einige *Chlorate* kennen, welche CHENEVIX 1802 genauer untersuchte und aus welchen es GAY-LUSSAC 1814 gelang, die wss. *Chlorsäure* abzuscheiden. — Die 1815 vom Grafen STADION entdeckte *Überchlorsäure* wurde genauer untersucht von SERULLAS, welcher die kristallisierte Überchlorsäure, von ROSCOE, welcher das Überchlorsäurehydrat isolierte. *Chlorheptoxyd* wurde 1900 von MICHAEL u. CONN erhalten.

Chlorstickstoff wurde 1812 von DULONG entdeckt, 1888 von GATTERMANN rein dargestellt, *Hydrazinmonochlorid* von CURTIUS u. JAY (1899), *Hydrazindichlorid* (1887) von CURTIUS; den *Salmiak* kannten schon die Ägypter; *Chlorwasserstofftetrammoniak* und *Chlorwasserstoffheptammoniak* wurden (1879) von TROOST dargestellt, *chlorwasserstoffsaures Hydroxylamin* von LOSSEN. Die Kenntnis des *Königswassers* findet sich bereits bei GEBER etwa im 8. Jahrhundert. HÖFER. (*Histoire de Chimie, Paris* **1**, (1866) 329). *Ammoniumchlorat* wurde (1796) von VAN MONS, *Hydroxylaminperchlorat* (1897) von HAEUSSERMANN erhalten.

Den *Chlorschwefel* entdeckte HAGEMANN 1781 (*Crell. N. Entd.* **4**, 74) und THOMSON 1804, das *Schwefeltetrachlorid* MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER 1872, das *Pyroschwefelsäurechlorid* H. ROSE 1838, das *Sulfurylchlorid* REGNAULT 1838, die *Chlorwasserstoffschwefelsäure* WILLIAMSON 1854, das *Thionylchlorid* H. SCHIFF 1857. *Thiazylchlorid* wurde zuerst von DEMARÇAY 1880 dargestellt, *Chlorschwefelstickstoff* von FORDOS u. GÉLIS 1850, *Thiotrithiazylchlorid* von MUTHMANN u. SEITTER 1897, *Dithiotetrathiazyldichlorid* und *Thiodithiazyldichlorid* von DEMARÇAY 1881, *Chlorsalpetrige Schwefelsäure* von R. WEBER 1864, *Chlorselen* von BERZELIUS, *Selenoxychlorid* von WEBER.

Über die „antichloristische“ und *„chloristische Theorie“* vgl. BERZELIUS (*Gilb.* **50**, (1815) 356; *Schw.* **14**, (1815) 66), ferner KOPP (*Gesch. der Chemie,* Bd. **3**, 356 und E. ALLARY (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 865; *J. B.* **1888**, 73).

II. Vorkommen. — Das Chlor kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbb., und zwar als HCl und in Form von Chloriden vor. 1. *Als Salzsäure.* In Gasen und Quellen vulkanischen Ursprungs und im Magensaft des Tierkörpers (s. bei HCl, S. 75).

2. *Als Chloride.* a) *In Mineralien, Wässern usw.* — In großer Menge: im Mineralreiche als Salmiak, in Verbindung mit Kalium (als Sylvin); Natrium (als Steinsalz); Blei (Cotunnit, $PbCl_2$); Eisen (als Molysit, $FeCl_3$); Quecksilber (als Calomel) und Silber (Kerargyrit, Hornsilber, AgCl). — Ferner als Carnallit, $KCl,MgCl_2,6H_2O$; Bischofit, $MgCl_2.6H_2O$, Tachhydrit, $CaCl_2.2MgCl_2,12H_2O$; Matlockit, Pb_2OCl_2, (ähnlich der Rafaelit); Nantokit (CuCl); Atacamit, $Cu_2Cl(OH)_3$ (ähnlich der Tallingit und Atelit); Phosgenit, $Pb_2Cl_2CO_3$; Boleït, $3(PbCl_2CuO_2H_2)$ (ähnlich der Cumengeit); Douglasit, $2KCl, FeCl_2,2H_2O$; Lawrencit, $FeCl_2$; Scacchit, $MnCl_2$; Terlinguait, Hg_2ClO; Eglestonit, $Hg_6Cl_3O_2$; Daubreit (soll ein Wismutoxychlorid sein). Ferner im Apatit; im Pyrosmalith, $4FeO,5MnO,8SiO_2,FeCl_2,7H_2O$, vgl. E. LUDWIG (*Min. Mitth.* **1875**, 211; *J. B.* **1875**, 1231); im Achrematit, vgl. MALLET (*J. B.* **1875**, 1237), im Mikrosomnit, vgl. VON RATH (*Jahrb. Miner.* **1873**, 544; *J. B.* **1873**, 1182). Über die Konstitution derjenigen Silikate, welche zugleich Cl uud Fl enthalten: SCHAFARIK (*Chem. N.* **28**, 210; *J. B.* **1873**, 1182). Nach J. STOKLASA (*J. B.* **1889**, 2360) ist in manchen mineralischen Phosphaten das Fluor durch Chlor vertreten. SCACCHI (*Z. geol. Ges.* **24**, 505; *J. B.* **1872**, 1144) beobachtete bei dem Ausbruch des Vesuvs im April 1872 verschiedene Chloride, wie Erythrosiderit (Eisenkaliumchlorid, $2KCl,FeCl_3,H_2O$), Kremersit $2KCl,2NH_4Cl,2FeCl_3,3H_2O$, Chlorokalcit $CaCl_2$ Salmiak. (Vgl. bei NH_4Cl.)

Chloride finden sich im Meer-. Fluß- und Quellwasser, in geringen Mengen im Regenwasser. Über den Chlorgehalt des Regenwassers s. R. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 500; *J. B.* **1887**, 2617); E. KINCH (*J. B.* **1887**, 2540); KNIPSCHEER (*Pharm. Weekblad* **42**, (1905) 1042; *C.-B.* **1906** I, 395); NONHEBEL (*Pharm. Weekblad* **42**, (1905) 925; *C.-B.* **1905** II, 1830); JORISSEN (*Chem. Weekblad* **3**, (1906) 42; *C.-B.* **1906** I, 698); MILLER (*J. of. Agric. science* **1**, 280; *C.-B.* **1906** I, 274); HARRISON u. WILLIAMS (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 1; *J. B.* **1897**, 567). — Nach JORISSEN (*Chem. Weekblad* **3**, 647; *C.-B.* **1906** II, 1579) beträgt der mittlere Chlorgehalt im Regenwasser 32 mg im Liter. Das Maximum bei 154 Analysen betrug 660.5 mg. — Über den Chlorgehalt in verschiedenen Seen s. C. SCHMIDT (*J. B.* **1877**, 1374 ff.) Über das Vorkommen im Meerwasser s. G. NARES (*Proc. Roy. Soc.* **27**, (1878) 544; *J. B.* **1878**, 27); BERGLUND (*Ber.* **18**, (1885) 2888); v. LILL (*J. B.* **1884**, 2031); VAN LAAS (*Chem. Weekblad* **2**, 533; *C.-B.* **1905** II, 1047). — Über den Maximalgehalt der Chloride in der Seeluft s. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **21**, (1845) 715).

b) *Im pflanzlichen und tierischen Organismus.* — Die Pflanzenaschen enthalten Chlormetalle, auch die der Landpflanzen als stetigen, wenigstens für gewisse Lebensvorgänge unentbehrlichen Bestandteil (*Naturf.* **4**, 71). S. auch NOLTE (*Ber.* **13**, (1880) 197); C. ASCHOFF (*Landw. Jahrb.* **19**, 113; *J. B.* **1890**, 2179); HERVÉ MANGON (*Compt. rend.* **96**, (1883) 80). — Von den Fll. des Tierkörpers enthalten der Magensaft freie Salzsäure und Chlormetalle, Harn

und Blut NaCl, die Fleischflüssigkeit KCl, Milch und Eiweiß viel KCl und wenig NaCl. Nach R. Wanach (*J. B.* 1889, 2159) enthalten 100 Teile menschlichen Blutes 0.259 Teile Cl, 100 Teile des Serums 0.353 Teile Cl.

III. Bildung und Darstellung. A. *Gasförmiges Chlor.* a) *Laboratoriumsmethoden.* 1. *Aus Braunstein und Salzsäure.* — Man erhitzt Braunstein mit konz. Salzsäure: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$. Auf 1 T. Braunstein ungefähr 4 T. käufliche Salzsäure; oder überschüssiger Braunstein in groben staubfreien Stücken und Salzsäure, so viel, daß sie denselben nicht vollständig bedeckt. Der nicht verbrauchte Braunstein dient nach dem Abwaschen zur nächsten Operation. Nach Berthelot (*Compt. rend.* **91**, (1880) 251) nimmt die Fl. zuerst eine braune Farbe an, wobei nach Forchhammer (*Ann. Phil.* [2] **1**, (1821) 50) und Pickering (*J. Chem. Soc.* **34**, (1879) 654) ein Mangansesquichlorid entsteht. Auch G. Neumann (*Ber. Wien. Akad.* **1894**, Juliheft) nimmt in der dunkelbraunen Lsg. $MnCl_3$ an und stellte die Doppelsalze $(NH_4)_2MnCl_5$ und K_2MnCl_5 her. — Nicklès (*Compt. rend.* **60**, (1865) 479) und später Fischer (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 409; *J. B.* **1878**, 277) vermuteten in der Lsg. ein Tetrachlorid, welches beim Erwärmen in $MnCl_2$ und Cl_2 zerfällt. Nach Berthelot ist die B. von $MnCl_4$ unwahrscheinlich. Durch Einw. des Cl auf die HCl-haltige $MnCl_2$-Lsg. entsteht nur bei Anwesenheit von HCl ein leichtzersetzliches perchloriertes Manganchlorhydrat $HCl_3 + nMnCl_2$ oder $MnCl_4 + nHCl$. Die B. und Zers. dieser Verb. verursacht die bei der Darst. des Cl beobachteten Erscheinungen, die darin bestehen, daß die anfangs auftretende braune Lsg. durch Kochen entfärbt wird und beim darauffolgenden Verdünnen mit viel W. sich ein Hydrat des MnO_2 abscheidet. Nach Vernon (*Proc. Chem. Soc.* **1890**, 58) sind die experimentellen Angaben Pickerings und daher auch die Annahme einer Verb. Mn_2Cl_6 unrichtig; er nimmt die Formel $MnCl_4$ an. Nach R. J. Meyer u. H. Best (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 169) ist $MnCl_4$ zwar nicht in freier Form, wohl aber in Lsg. oder in Form eines Doppelsalzes $2KClMnCl_4$ existenzfähig. Nach L. Wacker (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 285) wird MnO_2 durch HCl bei intermediärer B. von $MnCl_4$ unter Abspaltung von Cl_2 zu $MnCl_2$ abgebaut. Umgekehrt entsteht MnO_2 aus $MnCl_2$, wenn man kristallisiertes $MnCl_2$ in konz. HCl löst, unter Kühlung Chlor einleitet und hierauf die Fl. in viel w. W. einfließen läßt. — Br. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 31, 451; *J. B.* **1887**, 499, 507) fand im Gegensatze zu Nicklès (a. a. O.), ebenso Christensen (*J. B.* **1886**, 419, 496), daß nicht das W., sondern die HCl auf die Farbe der Verb. $MnCl_4$ von Einfluß ist. Die Einw. von konz. HCl auf MnO_2 erfolgt nach: I. $MnO_2 + 6HCl = H_2MnCl_6 + 2H_2O$; II. $H_2MnCl_6 = Cl_2 + MnCl_2 + 2HCl$. Bei Ggw. von genügend $MnCl_2$ verbindet es sich mit der entstehenden Manganchlorwasserstoffsäure, H_2MnCl_6, nach: III. $MnCl_2 + H_2(MnCl_6) = Mn(MnCl_6) + 2HCl$. Hierauf folgt Zers. durch W. nach: IV. $Mn(MnCl_6) + 4H_2O = MnO_2Mn(OH)_2 + 6HCl$. Dieses höhere Oxyd zerfällt durch die freie HCl in $MnCl_2$ und MnO_2,H_2O und bildet die braunen Lsgg. S. auch Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 57). — Nach einem Vorschlage von L. L. de Koninck (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 181) soll Cl in einem Kipp'schen App., der bis zur Tubulatur in ein erwärmtes Wasserbad eingestellt wird, aus MnO_2 und verd. HCl entwickelt werden. Später empfahl derselbe (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 427), gasförmiges HCl von unten nach oben durch eine in einem Trockenzylinder befindliche Schicht von Pyrolusit streichen zu lassen. — Apparate zur Entw. von Chlor aus Braunstein und Salzsäure wurden auch vorgeschlagen von Brugnatelli (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 389), Orlowski (daselbst **11**, (1872) 38).

Um das Gas luftfrei zu erhalten, läßt man die Entw. so lange andauern, bis die Luft aus dem App. gänzlich verdrängt ist. Dies ist erreicht, wenn das Gas vollständig von Natronlauge absorbiert wird. Das entwickelte Cl wird durch Waschen von W. nicht völlig von HCl befreit, hingegen nach Stolba (*Ber. d. böhm. Ges. d. Wiss.* 7. XI. 1873; *J. B.* **1873**, 215) durch konz. $CuSO_4$-Lsg. oder noch besser (*Dingl.* **211**, (1874) 323), indem man es durch eine mit festem $CuSO_4$ oder Chlorkalk gefüllte Röhre und dann durch W. leitet. Chlorkalk

könnte nach MICHAELIS (*Lehrbuch, Braunschweig* **1**, (1878) 272) eine Verunreinigung durch Unterchlorige Säure verursachen. MOHR (*Komment z. preuß. Pharmakopoe* **1858**, 98) empfiehlt, das Gas zur Entfernung des HCl über MnO_2 streichen zu lassen. S. auch H. MOISSAN u. BINET DU JASSONEIX (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1198), welche die letzten Spuren von HCl durch Leiten über eine Schicht von auf 50° erwärmtem Braunstein entfernen. Empfehlenswert ist der Vorschlag von HAMPE (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1777), die HCl durch Waschen mit einer konz. Lsg. von Kaliumpermanganat zu entfernen; s. auch H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 6) über die Herstellung von CO_2-, HCl- und H_2O-freiem Chlor. — Um eine Verunreinigung des Chlors durch CO_2 zu vermeiden, wird der Braunstein durch Behandlung mit w. verd. HNO_3 (oder verd. H_2SO_4) von Karbonaten befreit und dann säurefrei ausgewaschen. — TREADWELL u. CHRISTIE (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1931) leiten das aus HCl und Braunstein dargestellte Cl, um es von Oxyden des Cl zu befreien, durch eine mit Asbest beschickte und auf Rotglut erhitzte Röhre. (S. unten GOOCH u. KREIDER, S. 46.) W. wird durch Trocknen mit konz. H_2SO_4 oder $CaCl_2$ entfernt.

2. *Aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure.* — Man erhitzt Braunstein mit Kochsalz und mäßig verd. Schwefelsäure: $MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O + Cl_2$. Nach Anderen so viel Schwefelsäure, daß $NaHSO_4$ entsteht. Brauchbare Verhältnisse sind: 2 T. Braunstein, 3 T. Kochsalz, 9 T. einer vorher abgekühlten Mischung von 5 T. konz H_2SO_4 mit 4 T. W. Diese Mischung entwickelt beim Zusammengießen kaum Cl; bei gelindem Erwärmen entweicht das Cl in regelmäßigem Gasstrome fast wasserfrei und ohne erhebliches Aufschäumen, so daß der Hals des Kolbens und Waschflasche sich erst gegen Ende der Operation zu erwärmen bebeginnen. — Genauere Angaben über die Mengenverhältnisse bei der Darst. von Cl aus Braunstein und HCl, Braunstein, NaCl und H_2SO_4 macht P. KLASON (*Ber.* **23**, (1890) 330). Das beste Verhältnis in letzterem Falle ist: 5 T. Braunstein von 90%, 11 T. NaCl und 14 T. konz. H_2SO_4 mit dem gleichen Vol. H_2O verd. Die Rk. erfolgt nach $4NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$. — Die Darst. des Cl aus einem Gemisch von Braunstein, HCl und H_2SO_4 ist unzweckmäßig. Nach früheren Angaben sollte diese Methode dazu dienen, das Cl der HCl vollständig auszunützen nach der Rk.: $MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$. KLASON. — Nach HARKER (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 673) wird reines Cl dargestellt durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von 900 T. NaCl, 400 T. Braunstein, 1200 T. H_2SO_4 und 600 T. W. Das gut gereinigte Gas wird in k. W. unter B. des Hydrats $Cl_2.10H_2O$ aufgefangen. Dieses erhält sich bei Tempp. unter 9° im Dunkeln sehr gut; durch entsprechende Temperaturerhöhung kann reines Cl mit höchstens 0.2% Verunreinigungen entwickelt werden.

3. *Aus Chlorkalk und HCl.* — Zuerst von BOISSENOT (*J. Pharm.* [3] **15**, 185; *J. B.* **1849**, 588) angegeben, später von A. MERMET (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 541) und H. KÄMMERER (*Ber.* **9**, (1876) 1548) empfohlen. Nach CL. WINKLER (*Ber.* **20**, (1887) 184; **22**, (1889) 1076) wird fester Chlorkalk mit Hilfe eines indifferenten Bindemittels (am besten Gips) in Stückform gebracht, mit diesen Würfeln ein KIPP'scher App. gefüllt und dieser nun mit Salzsäure (D. 1.124), die mit dem gleichen Vol. W. verd. wird und keine H_2SO_4 enthalten soll, beschickt. Um die allmählich eintretende Selbsterschöpfung des App. zu vermeiden, empfiehlt er, nach jedesmaligem Gebrauch etwas Luft einzublasen, welche als nicht absorbierbare Gasschicht zwischen der Chlorkalkfüllung und der HCl stehen bleibt. [Der Chlorkalk des Handels enthält in der Regel $CaCO_3$, daher ist das erzeugte Cl CO_2-haltig. H. DITZ.] Nach J. THIELE (*Ann.* **253**, (1889) 239) ist es nicht nötig, den Chlorkalk mit Zusatz von Gips zu formen; es genügt, denselben in einem Holzrahmen durch eine Schraubenpresse stark zusammenzupressen. KLASON (*Ber.* **23**, (1890) 330) hält die Chlordarst. aus Chlorkalk nur für relativ kleine Mengen geeignet; er verwendet Chlorkalkpulver. S. auch GRAEBE (*Ber.* **34**, (1901) 645). Nach B. MERCK (*Pharm. Ztg.* **48**, (1903) 894) ist die Chlordarst. aus Chlorkalk und HCl bequem und gefahrlos. — Apparate zur Darst. von Chlorgas aus Chlorkalkwürfeln wurden von H. KREIS (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 281) und C. ECKART (*Z. anal. Chem.* **44**,

(1905) 398) angegeben. S. auch die Chlorentwicklungsapparate von E. GEISEL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 726), E. RUPP (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 359), A. VOSMAER (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 638), H. HUSS (*Z. f. Unters. Nahr.-Genußm.* **12**, (1906) 221; *C.-B.* **1906** II, 1081).

4. *Aus HCl und Chloraten.* — Die B. von Cl aus $KClO_3$ und HCl wurde von PÉBAL (*Ann.* **177**, (1875) 1) und SCHACHERL (*Ann.* **182**, (1876) 193) untersucht. Letzterer fand, daß die größte Ausbeute an Chlor erzielt werden könne bei allmählichem Zufluß einer Chloratlsg. zu heißer, starker HCl. Bei geringerer Konz. derselben und niedriger Temp. ist das entstehende Gas durch ClO_2 verunreinigt. Für diese Chlordarst. haben F. A. GOOCH u. D. A. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 17) einen einfachen Entwicklungsapp. angegeben. Zur Zers. des gebildeten ClO_2 leiten sie das Gas durch heißgesättigte, konz. chlorwasserstoffsaure $MnCl_2$-Lsg. und erreichen so bei langsamem Gasstrom eine Ausbeute von 97% Cl. Um absolut ClO_2-freies Chlor zu erhalten, wird das Gas durch ein mit Asbest gefülltes und mit einem Bunsenbrenner erhitztes Glasrohr geleitet, wodurch die Zers. des ClO_2 in Chlor und Sauerstoff leicht erreicht wird. 1 g $KClO_3$ liefert ca. ½ Liter Chlor. An Stelle von $KClO_3$ verwendet C. GRAEBE (*Ber.* **34**, (1901) 645) das leichter l. Natriumchlorat als Lsg. von der D. 1.4. 1 g des Handelspräparates (mit 11% $KClO_3$) lieferte 1.96 g Chlor. Die HCl wird während des Zutropfens der $NaClO_3$-Lsg. bis fast zum Sieden erhitzt. Das Gas enthält ca. 5% ClO_2, welches beim Durchleiten des Gases durch eine glühende Röhre in Cl und O zerfällt. Nach B. MERCK (*Pharm. Ztg.* **48**, (1903) 894) erfolgt die B. von Chlor bei Verwendung von 1 Mol. HCl auf 1 Mol. $HClO_3$ wahrscheinlich nach: $HClO_3 + HCl = H_2O + ClO_2 + Cl$, ohne daß aber die B. von Chloroxyd und Chlorperoxyd ausgeschlossen wäre. Es entsteht ein braungrünes Gas, welches sich manchmal explosionsartig zersetzt.

5. *Aus HCl und Kaliumpermanganat.* — Für die Gewinnung bestimmter Mengen eines ClO_2- und O-freien Chlors empfiehlt C. GRAEBE (*Ber.* **35**, (1902) 43) an Stelle von $NaClO_3$ Kaliumpermanganat. Zu 10 g des Salzes läßt man mit Hilfe eines unten umgebogenen Tropftrichters 60 bis 65 ccm HCl (D. 1.17) zutropfen und erwärmt, sobald die Hälfte der Säure eingeflossen ist. Bei Anwendung von kristallisiertem $KMnO_4$ war die Ausbeute fast quantitativ; mit dem technischen Präparat betrug sie 15 bis 16%; die Anwendung von konz. Calciumpermanganatlsgg. erwies sich als nicht vorteilhaft. Die Darst. von Cl aus HCl und $KMnO_4$ hat auch schon LASSAR-COHN (*Arbeitsmethoden f. organisch-chem. Laboratorien* **1901**) angegeben. C. F. CROSS hat die Methode schon einige Jahre vor GRAEBES Veröffentlichung E. KNECHT mitgeteilt. (S. GRAEBE, a. a. O.)

6. *Aus $K_2Cr_2O_7$ und HCl.* — Nach: $K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Cl_2 + Cr_2Cl_6 + 2KCl + 7H_2O$. Nach dieser Methode erhält man vollkommen reines Chlor. ROSCOE (*Ann.* **95**, (1855) 357). Oder man stellt aus $K_2Cr_2O_7$ und HCl Kaliumchlorochromat dar und erwärmt dieses auf 100°, wobei trocknes Cl entweicht. GENTELE (*Dingl.* **125**, 452; *Wagners Jahresber.* **1861**, 177).

7. *Sonstige Bildungsweisen.* — α) $AlCl_3$ entwickelt beim Erhitzen im trockenen O zur dunklen Rotglut Cl. BERTHELOT (*J. B.* **1878**, 101). — Durch Erhitzung von NaCl in einer Atmosphäre von trockner Luft erfolgt Entbindung von Cl. DE SANDERVAL (*Compt. rend.* **116**, (1893) 641). — Nach W. SPRING (*Ber.* **18**, (1885) 344) macht Stickstoff aus $PbCl_2$ bei 400 bis 500° einen schwachen, aber regelmäßigen Strom von Cl frei; ähnlich verhalten sich CO_2 und O. — Nach W. A. SHENSTONE und C. R. BECK (*Chem. N.* **67**, 116; *J. B.* **1893**, 307) entsteht sehr reines Chlor durch Erhitzen von $PtCl_2$ auf 360°. — Über die B. von Cl aus Metallchloriden durch Einw. von überschüssigem Br s. POTILITZIN (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, 258; *J. B* **1882**, 11).

β) Nach A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 536; *J. B.* **1891**, 367) wird in W. suspendiertes AgCl durch das Licht unter Chlorabscheidung — dieselbe beträgt bis zu 8% — zersetzt. Das Chlorgas wird zum Teil in W. gelöst, zum Teil wirkt es unter B. von HCl und Oxysäuren auf das W. ein. Die durch die Lichtwirkung entstehende Chlorverb. dürfte ein Subchlorid sein.

γ) Über die Annahme einer intermediären B. von Cl durch Einw. von $H_2S_2O_7$ auf HCl s. Divers u. Shimosé (*Ber.* **17**, (1884) 862).

δ) Ein Gemenge von NH_4NO_3 und NH_4Cl entwickelt beim Erwärmen N und Cl. Maumené (*Compt. rend.* **33**, 401; *J. B.* **1851**, 321).

ε) Reines Chlor kann durch Elektrolyse von geschmolzenem AgCl in einem V-förmigen Rohr mittels eines Stroms von 2.8 Amp. dargestellt werden. Fremde Gase und Feuchtigkeit werden durch gelegentliche Umkehrung des Stroms und wiederholte Exhaustion mit einer Sprengel'schen Pumpe entfernt. J. W. Mellor u. E. J. Russel (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 166; *C.-B.* **1902** II, 323). (S. elektrolytische Darst. unter b, 12.) S. auch Haber u. Tolloczko (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904** II, 1364), Shenstone (*J. Chem. Soc.* **71**, 471; *C.-B.* **1897** I, 451, II, 12).

ζ) Über Isolierung von Cl aus Gasgemischen durch organische Lösungsmittel (o-Nitrotoluol, CCl_4) s. H. Loesner (*D. R.-P.* 82437, (1894); *J. B.* **1895**, 507).

η) In Dämpfen der Fumarolen ließ sich starker Chlorgeruch wahrnehmen. Das Auftreten von Cl wird zum kleinsten Teil durch Dissoziation von $FeCl_3$, in etwas stärkerem Maße durch den oxydierenden Einfluß der Lava auf die Salzsäure, sehr stark aber durch den oxydierenden Einfluß des O der Luft hervorgerufen, wobei im letzten Falle katalytische Prozesse mitspielen. F. Henrich (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1326).

Man fängt das Chlor über warmem oder über kochsalzhaltigem W. auf, da es von kaltem zu reichlich absorbiert wird, oder leitet es auf den Boden einer trocknen Flasche.

b) *Technische Darstellung.* — *Literatur* vgl. bes. G. Lunge (*Handbuch der Sodaindustrie, Braunschweig* **1896**, Bd. 3); V. Hölbling (*Fortschritte in der Fabrikation der anorgan. Säuren usw., Berlin* **1905**).

Übersicht: 1. Aus Salzsäure (oder Chlorid und H_2SO_4) und Braunstein, S. 47. — 2. Das Weldon-Verfahren, S. 48. — 3. Aus Salzsäure (Chloriden) und Luft. Katalytische und pneumatische Verfahren. α) Verfahren von Deacon-Hurter, S. 49. — β) Die Magnesia-Manganitverfahren, S. 52. — γ) Aus $MnCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$ und Fe_2O_3 und Luft, S. 52. — δ) Aus NaCl, Schwermetallsalzen und Luft, S. 52. — ε) Das Mond'sche Nickel- und Magnesiaverfahren, S. 52. — 4. Aus HCl (Chloriden) und HNO_3 (Nitraten und H_2SO_4), S. 53. — 5. Darstellung von Chlor mit Hilfe von HNO_3 und Braunstein, S. 53. — 6. Durch Oxydation mittels Manganaten oder Permanganaten aus HCl bezw. Chlorid + H_2SO_4, S. 53. — 7. Durch Oxydation mittels chromsauren Salzen, S. 54. — 8. Durch Oxydation der Salzsäure mittels Pb_3O_4, S. 54. — 9. Aus Calciumchlorid, S. 54. — 10. Aus Magnesiumchlorid, S. 54. — 11. Sonstige Darstellungsverfahren, S. 55. — 12. Elektrolytische Darstellung von Chlor, S. 55.

Das Chlor wird in großen Mengen fabrikmäßig dargestellt und daraus fl. Chlor, Chlorkalk, Bleichlaugen, Chlorate hergestellt. (Chlorindustrie.) Das Ausgangsmaterial bilden die in der Natur vorkommenden Chloride, NaCl, KCl (event. auch $MgCl_2$, $CaCl_2$) oder die aus den Chloriden hergestellte Salzsäure. Die Oxydation von HCl zu Chlor erfolgt durch gebundenen Sauerstoff (meist MnO_2) oder durch Luftsauerstoff (katalytische und pneumatische Verfahren). Bei direkter Verwendung von Chloriden erfolgt die Abscheidung des Chlors meist auf elektrolytischem Wege.

1. *Aus HCl (oder Chlorid und H_2SO_4) und Braunstein.* — Die Darst. erfolgt in Trögen von Sandstein, welche zuvor in Teer gekocht sind, oder in Entwicklern aus Chamottemasse oder Steinzeug. Der Braunstein liegt auf einem Sandsteinrost oder in thönernen siebartig durchbrochenen Gefäßen. Eine seitliche Öffnung des Troges gestattet die Manganlauge abzulassen, ein Gasleitungsrohr aus Thon oder Blei führt das nötigenfalls zu waschende oder zu trocknende Cl fort. Nachdem die Salzsäure in geeigneter Weise aufgegossen, erwärmt man entweder mit Hilfe eines Mantels, in den man Dampf einleitet, oder durch direktes Einleiten von Wasserdampf, je nachdem man leichter aufschließbaren oder schwerer l. Braunstein anwendet. Die Temp. des Entwicklerinhalts soll nie über 90° steigen, da sonst viel W.- und HCl-Dampf entweicht. Das Arbeiten mit möglichst konz. HCl ist vorteilhaft, da diese den Braunstein leichter aufschließt. Eine Verunreinigung der HCl durch H_2SO_4 wirkt hier nicht störend. Theoretisch werden 50% des Chlors der Salzsäure entwickelt. In der Praxis bleibt 1/6 der Salzsäure unzersetzt im Rückstand. Durch die Verdünnung mit Dampfwasser und durch die Verunreinigungen des Braunsteins (MnO, FeO, Erdalkalikarbonate) werden in der Praxis bei guter Durchführung des Prozesses nur 30 bis 33% der Salzsäure in Cl übergeführt. Ursprünglich hatte man in der Technik Cl aus Kochsalz, Braunstein und H_2SO_4 entwickelt. Maugham (1836) war der erste, der Braunstein direkt durch HCl zersetzte.

Aus verschiedenen Metallchloriden Cl mit Hilfe von Braunstein und H_2SO_4 herzustellen schlugen vor: BINKS (*Engl. P.* 1319 (1853)); DORMER (*D. R.-P.* 52705 (1889); *J. B.* **1890**, 2673); MACTEAR (*Engl. P.* 10813 (1884)); STEEDMAN u. KIRKPATRICK (*Engl. P.* 18921 (1888) u. 889 (1889)); ALBRIGHT u. HOOD (*Engl. P.* 9271 (1893)); CAMPBELL u. BOYD (*Engl. P.* 3407 (1889), 12426 (1893); *Wagners Jahresber.* **1892**, 349). S. auch A. CAMPBELL (*Engl. P.* 10187 u. 18056 (1888)).

Die bei der Chlordarst. aus Braunstein und HCl abfallenden Manganlaugen enthalten hauptsächlich $MnCl_2$ (ca. 22%), daneben die Chloride der Metalle, die als Verbb. im Braunstein als Verunreinigungen enthalten sind, freie HCl und Chlor.

Regenerierung des Braunsteins aus den Manganlaugen. — Um das $MnCl_2$ der Manganlaugen für die Chlordarst. wieder nutzbar zu machen, empfahl GOSSAGE (*Engl. P.* 7416 (1837)) atmosphärische Luft auf mit Kalk gefälltes Manganooxyd zur Einw. zu bringen. Nach BINKS u. MACQUEEN (*Engl. P.* 1240 (1860); *J. B.* **1862**, 659) wird Luft bei 200 bis 300° durch W., in dem mit Kalk gefälltes Manganooxyd suspendiert ist, geleitet. Verschiedene Vorschläge, wie von BINKS (1839), WALTERS (1843), GLOVER (1853), BALMAIN (*Chem. Gaz.* **1856**, 79; *J. B.* **1856**, 792), ELLIOT (1856), HAEFFILY (1858), PATTINSON (1856), CLAUS (1867) u. a., waren für die Entw. der Frage ohne Bedeutung. — JEZLER (*Dingl.* **215**, (1875) 446) wollte ein trocknes, pulverförmiges Calciumdimanganit erzeugen (s. unten bei dem damals schon bekannten WELDON-Verfahren). Dieses Verfahren, sowie solche von VALENTIN (1871), DE SUSSEX u. ARROT (1844), MACFARLANE (1884), BINKS (1839) u. a., fanden keine technische Anwendung. Von größerem Interesse war das Verfahren von DUNLOP (*Engl. P.* 1243 u. 2637 (1855); *Chem. Gaz.* **1856**, 200), welches lange Zeit in der TENNANT'schen Fabrik in Glasgow ausgeübt wurde. Die dem Verfahren zugrunde liegende Rk. scheint schon von FORCHHAMMER entdeckt worden zu sein und wurde von REISSIG näher untersucht. (*Ann.* **103**, (1857) 27). Die sauren Manganlaugen werden mit gemahlener Kreide neutralisiert, wobei $Fe(OH)_3$ ausfällt. Die neutralisierten Laugen versetzt man nun mit der für die Ausfällung des Mangans notwendigen Menge von gepulverter Kreide, erhitzt mit Dampf bei 2 bis 2½ Atm. Druck ca. 24 Stunden. Es erfolgt die Rk. $MnCl_2 + CaCO_3 = CaCl_2 + MnCO_3$. Der Niederschlag von $MnCO_3$ wird ausgewaschen, gepreßt, getrocknet und bei ca. 315° durch 48 Stunden im Luftstrome erhitzt. Die Rk. erfolgt nach: $3MnCO_3 + O_2 = Mn_3O_5 + 3CO_2$. Das gebildete Mn_3O_5 mit ca. 72% MnO_2 wurde wieder zur Chlordarst. verwendet. — S. auch CAMPBELL u. BOYD (*Engl. P.* 10187 (1888)); CLEMM (*Z. d. Ver. Deutsch. Ing.* 8, 343; *J. B.* **1864**, 761); F. KUHLMANN (*Dingl.* **215**, (1875) 479); ELLIOT (*J. B.* **1875**, 623); P. W. HOFMANN (*Dingl.* **181**, 364; *J. B.* **1866**, 857). Die vollständige Lsg. der Frage gelang erst WELDON.

2. *Das Weldon-Verfahren.* — WELDON (*Dingl.* **194**, 51; *J. B.* **1867**, 911; **1869**, 1031; *Ber.* **3**, (1870) 873; **15**, (1882) 398; *Dingl.* **198**, (1870) 227; **201**, (1871) 354; *J. B.* **1871**, 1009; *Dingl.* **209**, (1873) 279, 443; *Monit. scient.* [3] 4, 891; *J. B.* **1874**, 1098); WELDON u. STRYPE (*Ber.* **15**, (1882) 90); G. LEMOINE (*Ann. Min.* [7] 3, (1873) 5; *J. B.* **1873**, 1011); HURTER, KOPP (*J. B.* **1873**, 1012); LAMY (*Bull. soc. d'encourag.* **1877**, 428); E. KOPP (*Monit. scient.* **1870**, 115; *J. B.* **1870**, 1110); WAGNER u. SCHENK (*Wagners Jahresber.* **1869**, 182); ODLING (*Chem. N.* **23**, (1871) 210).

WELDON, der bei der Ausarbeitung seines Verfahrens von BRAMWELL unterstützt wurde, fand, daß, wenn man MnO für sich auf nassem Wege mit Luft behandelte, nur Mn_2O_3 entsteht; wenn man aber eine gewisse Menge überschüssigen Kalk zu dem MnO setzt, so kann man bei Ggw. von $CaCl_2$-Lsg. das MnO völlig in das Peroxyd überführen und zwar in weniger als einem Zwanzigstel der Zeit, welche zur Erzeugung von Mn_2O_3 notwendig ist, wenn kein Kalk zugegen ist. — Die sauren Laugen werden mit $CaCO_3$ oder vorteilhafter mit regeneriertem Peroxyd-Schlamm (WELDON-Schlamm) neutralisiert, die neutralisierte und geklärte Lauge kommt in den sog. Oxydationsturm und wird dort mit Kalk behandelt, der möglichst frei von Magnesia sein und höchstens 2% CO_2 enthalten soll. Die durch Einblasen von Dampf auf 55° erwärmte Manganlauge wird zunächst mit Kalkmilch versetzt, bis sämtliches Mangan ausgefällt ist; man läßt nun noch ¼ bis ⅓ der verbrauchten Kalkmenge zulaufen. Die Oxydation erfolgt durch Einblasen von Luft, wobei sich die Verb. CaO,MnO_2, bei richtiger Führung des Prozesses „saures Manganit", $CaO,2MnO_2$, bildet. Nach dem zweiten Kalkzusatz wird 3 bis 4 Stunden Luft durchgeblasen, bis das MnO_2 nicht mehr zunimmt, und hierauf unter andauernder Wirkung des Gebläses etwas frische Manganochloridlsg., die sog. „Beendigungslauge", zulaufen gelassen. Man bläst solange Luft ein, bis eine filtrierte Probe bei Zusatz von Chlorkalklsg. klar bleibt und läßt dann den Inhalt des Turms in Schlammabsatzkästen ab, in welchen die Trennung des

Schlammes von der $CaCl_2$-Lsg. stattfindet. Der erhaltene regenerierte Manganschlamm kommt nun in die Chlorentwickler, in welchen derselbe mit 30%iger HCl zersetzt wird.

Betriebsstörungen bei der Durchführung des Prozesses bilden die „rote Charge" und die „steife Charge". Die Ursache der ersteren bilden unzureichende Mengen Kalk bei zu stark arbeitendem Gebläse. In diesem Falle muß der Turminhalt, welcher das Mn als Mn_3O_4 enthält, abgelassen werden. Die „steife Charge" tritt bei zu schwach arbeitendem Gebläse und zu großem Kalküberschuß bei zu wenig $CaCl_2$ ein und kann noch durch Zufluß von frischer $MnCl_2$-Lauge und Verstärkung des Gebläses verbessert werden. — Die Chlorentwickler sind aus Steinplatten zusammengesetzt, von viel größeren Dimensionen als die gewöhnlichen und haben keinen Rost; der Querschnitt ist vier- oder besser achteckig.

Das saure Manganit $CaO,2MnO_2$ gibt mit 10HCl vier At. Cl ab, die Verb. CaO,MnO_2 mit 6HCl nur 2 At. In ersterem Falle wird also $^1/_6$ weniger HCl gebraucht. Trotzdem ist der HCl-Verbrauch noch ein Fünftel mehr, als man der Theorie nach für reines MnO_2 brauchen würde. — Über 60% des Gesamtchlors geht als $CaCl_2$ in die Abfalllaugen und ist für die Chlorgewinnung verloren. Der von WELDON gemachte Vorschlag, behufs Wiedergewinnung des Chlors an Stelle des Kalks Magnesia anzuwenden, hat sich in der Praxis nicht bewährt. Das WELDON-Verfahren wurde in einer großen Anzahl von Fabriken Englands und auf dem Kontinent eingeführt und wird auch jetzt noch ausgeübt.

Viele Vorschläge wurden zur *Nutzbarmachung des $CaCl_2$ der Abfalllaugen* gemacht. Nach *D. R.-P.* 53756 (1890), SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 628) wird zur Kondensation von HCl eine 15%ige Lsg. von $CaCl_2$, welche aus dem Braunsteinregenerationsprozeß gewonnen wird, angewendet. Die erhaltene Lsg. dient dann zur Chlorentw. mit WELDON-Schlamm. — S. auch KOLB (*Z. angew. Chem.* **2**, (1889) 293) über die Verwertung der $CaCl_2$-Laugen vom WELDON-Prozeß für die Darst. von $BaCl_2$ und $SrCl_2$. — (Vgl. auch Darst. von Cl aus $CaCl_2$, S. 54.)

Theorie des WELDON-*Prozesses.* — POST (*Ber.* **12**, (1879) 1454, 1539, (1881) 2061; *Dingl.* **236**, (1880) 225; **239**, (1881) 74). WELDON (*Chem. N.* **20**, (1869) 109; **41**, (1881) 129, 179, 181; **42**, (1881) 10, 19). LUNGE (*Dingl.* **235**, (1880) 300; **236**, (1880) 231, 236; **242**, (1881) 371). LUNGE u. ZAHORSKI (*Z. angew. Chem.* **5**, (1892) 631). WIERNIK (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 257), s. auch JEZLER (*Dingl.* **239**, (1881) 74 u. **215**, (1875) 446).

Auf die wichtige Rolle, welche das $CaCl_2$ bei dem Prozesse spielt, hat schon WELDON hingewiesen. Nach LUNGE und ZAHORSKI ist das Verhältnis von 3 Mol. $CaCl_2$ für jedes Atom Mangan am zweckmäßigsten für die Oxydation. Das $CaCl_2$ löst, wie schon WELDON feststellte, einen Teil des $Mn(OH)_2$ auf, letzteres wirkt verzögernd auf die Oxydation des ungelösten $Mn(OH)_2$. Ist jedoch eine gewisse Menge CaO,MnO_2, das sich auch teilweise in der $CaCl_2$-Lsg. unter B. einer braunen Lsg. auflöst, entstanden, so wirkt dieses auf die Oxydation beschleunigend. Nach WIERNIK ist die erzielte Oxydationsstufe von dem $CaCl_2$-Gehalte der Manganlaugen nicht direkt abhängig, dagegen aber von der Menge des Kalks, und daher indirekt auch von derjenigen des $CaCl_2$, da man die Menge des Kalks ohne Gefahr von „steifen Chargen" nicht vergrößern kann, wenn man nicht gleichzeitig auch diejenige des $CaCl_2$ vergrößert. Die Gefahr der B. einer steifen Charge tritt erst bei weniger als 2.4 bis 2.5 Mol. $CaCl_2$ ein. Die verkittende Substanz der steifen Charge entspricht vielleicht der Mol.-Zus. $2CaO, 2MnO, MnO_2$. — Über den Chemismus des WELDON-Prozesses s. auch die Angaben in C. ENGLER u. J. WEISSBERG (*Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig* **1904**, S. 111) und G. BODLÄNDER (*Über langsame Verbrennung, Stuttgart* **1899**, S. 481). — Über die *analytischen Methoden* für den WELDON-Prozeß und den Begriff der „Basis" des Schlammes usw. s. LUNGE (*Sodaindustrie*, 2. Aufl., Bd. 3, S. 321 ff.).

3. *Aus Salzsäure (Chloriden) und Luft. Katalytische und pneumatische Verfahren.* — Nach OXLAND (*Engl. P.* 10528, (1845)) wird ein Gemisch von HCl und Luft über rotglühende Ziegel- oder Bimssteinstücke geleitet, damit aber nur eine geringe B. von Cl erzielt. Zwecks Erzielung besserer Ausbeuten wurden verschiedene Vorschläge von JULLION (1846), BINKS (1860), SEQUEVILLE (1865), HENDERSON (1871), WELDON (1871), TOWNSEND (1874), AUBERTIN (1871) gemacht, die aber alle für die Praxis ohne Wert waren. Nach VOGEL (*Dingl.* **136**, (1861) 237) wird durch Erhitzen von $CuCl_2$ bis zur beginnenden Rotglut Cl entwickelt nach: $2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$. Das gebildete Cu_2Cl_2 wurde, mit HCl gemischt, durch Luftsauerstoff wieder in $CuCl_2$ übergeführt. Nach GATTY (*Hofmann's Report by the Juries* **1862**, 35) ist das Verfahren für die Technik ungeeignet. Auch die von verschiedener Seite vorgeschlagenen Abänderungen des Verfahrens, wie von MALLET (1866) hatten keinen Erfolg.

a) Verfahren von DEACON-HURTER. — H. DEACON (*Engl. P.* 1403 (1868) und 20 folgende Patente; *Chem. N.* **22**, (1870) 157; *Wagners Jahresber.* **1871**, 234; *Dingl.* **200**, (1871) 398; *J. Chem. Soc.* **10**, 725; *J. B.* **1872**, 971; *Ann.* **162**, (1872) 343; *Monit. scient.* [3] **1**, (1871) 481); THOMSEN (*Ber.* **3**, (1870) 955); HURTER, KOPP (*J. B.* **1873**, 1012); WISLICENUS (*N. Arch.*

phys. nat. [2] **48**, 54; *J. B.* **1873**, 1012); R. HASENCLEVER (*Dingl.* **211**, (1874) 195; **222**, (1876) 253, 256; *Ber.* **7**, (1874) 2; **9**, (1876) 1070); GRÜNEBERG u. HASENCLEVER (*Dingl.* **206**, (1872) 243); K. JURISCH (*Dingl.* **221**, (1876) 356, 488; **222**, (1876) 366, 567); GLASER (*J. B.* **1872**, 971); E. MYLIUS (*Wagners Jahresber.* **1874**, 312); F. DE LALANDE u. M. PRUDHOMME (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 290; **20**, (1873) 74; *J. B.* **1872**, 972; **1873**, 215); LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 2; *J. B.* **1873**, 215); HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **109**, (1889) 664); C. HENSGEN (*Dingl.* **227**, (1878) 369; *Ber.* **9**, (1876) 1676); G. LUNGE (*Dingl.* **215**, (1875) 140); G. LUNGE u. P. NAEF (*D. R.-P.* 52262 (1889); *J. B.* **1890**, 2676); HARGREAVES, ROBINSON u. HARGREAVES (*Engl. P.* 5673 (1886)); F. VORSTER (*D. R.-P.* 50510 (1889); *J. B.* **1890**, 2675); BLATTNER u. KESTNER (*Chem. Ztg.* **8**, (1893) 466); H. GASKELL u. A. CAREY (*Engl. P.* 25024; *J. B.* **1895**, 505); T. T. BEST, A. KAY u. J. BROCK (*Engl. P.* 13446; *J. B.* **1895**, 479); F. QUINCKE (*D. R.-P.* 88002 (1895); *J. B.* **1895**, 479); G. LUNGE u. ED. MARMIER (*Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 105); ED. MARMIER (*Inauguraldissert. Zürich* **1897**); O. DIEFFENBACH (*D. R.-P.* 145744 (1901); *C.-B.* **1903** II, 1034); M. G. LEVI u. V. BETTONI (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 320; *C.-B.* **1905** II, 173); LEVI u. VOGHERA (*Gazz. chim. ital.* **36** I, 513; *C.-B.* **1906** II, 827); VOGEL v. FALCKENSTEIN (*Z. Elektrochem.* **12**, 763; *C.-B.* **1906** II, 1548); G. N. LEVIS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1380; *C.-B.* **1907** I, 73).

Zu einem technisch brauchbaren Verfahren gelangte HENRY DEACON (der bei der Ausarbeitung des Verfahrens von FERD. HURTER und E. CAREY unterstützt wurde) durch Kombination der Vorschläge von OXLAND und VOGEL, indem er das Gemisch von HCl und Luft über erhitzte, mit Kupfersalz ($CuSO_4$, besser $CuCl_2$) getränkte poröse Körper leitete und den Prozeß zu einem kontinuierlichen umgestaltete.

Nur solche Substanzen wirken nach DEACON katalytisch auf eine Mischung von HCl-Gas und Luft, welche von HCl chemisch angegriffen werden. Ein Minimum von Cl geben Thon, Bimsstein, Fe_2O_3, Cr_2O_3; am aktivsten sind die Salze des Cu. Ursprünglich konnte man nur das Gas aus den Sulfatpfannen verwenden, da das Muffelgas (vgl. bei HCl S. 79) infolge seines Gehaltes an H_2SO_4 (HASENCLEVER), die Wirkung der Kontaktsubstanz stark herabsetzte. Später gelang es HASENCLEVER, die unreine HCl durch Behandlung mit w. H_2SO_4 und Luft, wodurch man ein Gemenge von reinem HCl und Luft erhält, für den Prozeß anwendbar zu machen. Andere Vorschläge zur Reinigung des HCl wurden von PÉCHINEY (*Engl. P.* 8276 (1892), LUNGE u. NAEF (a. a. O.) und VORSTER gemacht. Bei den genannten Verfahren wird die SO_2 des Muffelgases nicht entfernt, was KOLB (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 689) durch Leiten über NaCl-Klumpen bei höherer Temp. erzielte. — S. auch JURISCH. — Auch dem Arsen wird eine schädliche Wirkung zugeschrieben.

Das möglichst von W. befreite HCl-Luftgemisch wird in eisernen Röhren (Überhitzer) auf 400° erhitzt und nun in den Zersetzer geleitet, in dem die Rk. $2HCl + O \rightleftarrows H_2O + Cl_2$ durch Kontakt mit $CuCl_2$, welches in Form von damit imprägnierten Thonkugeln angewendet wird, erfolgt. Die aus dem Zersetzer austretenden Gase werden durch Waschen mit W. von der unzersetzten HCl, darauf mittels H_2SO_4 von W. befreit. Das Endgas, welches ca. 8 Vol.-Proz. Cl enthält, wird zur Darst. von Chlorkalk oder Chloraten verwendet. (Über die Herstellung von Chlorkalk aus DEACON-Chlor s. bei Chlorkalk.) — Der Zersetzungsapp. besteht aus einem gußeisernen Zylinder, der mit einem Mauermantel umgeben ist; zwischen diesem und der Zylinderwand sind Feuerzüge ausgespart, um die von dem Überhitzer kommenden heißen Gase zirkulieren zu lassen. Im Innern des Zylinders wird aus jalousieartig gestellten Eisenplatten ein doppeltes Acht- oder Zwölfeck gebildet. Der hierdurch gebildete ringförmige, durch vertikale Eisenwände in sechs Abteilungen geteilte Raum wird mit dem Kontaktmaterial gefüllt. Die erhitzten Gase treten an dem Umfange des Zersetzers ein, durch ein Rohr im Zentrum aus. Die Temp. im Kontaktraum beträgt ca. 450°. Die mit $CuCl_2$ imprägnierten Thonkugeln müssen in bestimmten Zwischenräumen erneuert werden. Das $CuCl_2$ kann aus dem gebrauchten Kontaktmaterial wieder gewonnen werden. Durchschnittlich werden $^2/_3$ des in den Kontaktapp. eingeführten HCl in Cl umgewandelt. — Der Zug in dem ganzen DEACON-App. wird durch einen Exhaustor hervorgebracht. Durch Einströmen von Luft und Feuergasen wird das Cl durch CO_2 verunreinigt; dadurch wird manchmal die Herstellung eines hochprozentigen Chlorkalkes verhindert.

Während bei dem WELDON-Verfahren nur $^1/_3$ der HCl ausgenützt wird, erhält man beim DEACON-Verfahren mehr als 40% des HCl als Chlor, den Rest in Form von freier HCl. Außerdem ist das Oxydationsmittel (Luft) kostenlos. Trotz dieser Vorteile hat das Verfahren von DEACON das WELDON-Verfahren nur wenig verdrängt. Zur Einführung gelangte es außer in England und Frankreich auch in zwei deutschen Fabriken (Kunheim in Niederschönweide bei Berlin und Chemische Fabrik Rhenania in Stolberg), von welchen letztere es auch heute noch im großen Maßstabe durchführt. Die Ursache der relativ geringen Verbreitung des

Verfahrens liegt u. a. in der schwierigen Betriebsführung, in Betriebsstörungen, hervorgerufen durch Verflüchtigung des Cu_2Cl_2, Unwirksamwerden des Kontaktmaterials.

Theorie des DEACON-*Verfahrens.* — Die Ergebnisse der von DEACON angegebenen theoretischen Untersuchungen (vgl. oben) über sein Verfahren sind z. T. später berichtigt worden. Nach HENSGEN verläuft die Rk. bei Einw. von HCl und Luft auf $CuCl_2$ nach: 1.) $6CuCl_2 = 2(CuCl_2 + Cu_2Cl_2) + 4Cl$; 2.) $2(CuCl_2 + Cu_2Cl_2) = 3Cu_2Cl_2 + 2Cl$; 3.) $Cu_2Cl_2 + O = CuO,CuCl_2$; 4.) $CuO,CuCl_2 + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2O$. Bei der Einw. von trockenem HCl auf $CuSO_4$ nimmt er die B. einer intermediären, aus $CuCl_2$ und H_2SO_4 gebildeten Verb. an, die sich bei Ggw. von O und höherer Temp. zu $CuSO_4$, W. und Chlor zersetzt. LAMY hat eine allgemeine Untersuchung über die gegenseitige Einw. von HCl und O bei Vorhandensein gewisser Metallverbb. (von Cu, Mn, Fe usw.) durchgeführt und auch die Wirkung von Porzellan, Bimsstein, SiO_2, Glas untersucht. S. auch DE LALANDE u. PRUDHOMME (a. a. O.). — WISLICENUS bespricht die Theorie des DEACON-Prozesses bei Anwendung von $CuSO_4$ als Katalysator und nimmt die B. einer Zwischenverb. $Cu\begin{smallmatrix}\diagup Cl \\ \diagdown OSO_2OH\end{smallmatrix}$ an. (Vgl. HENSGEN.) — Über das Gleichgewicht zwischen HCl, O, Cl und H_2O sind von HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET und LE CHÂTELIER Untersuchungen durchgeführt worden. — Die Wärmeverhältnisse wurden außer von DEACON noch von THOMSEN besprochen.

Nach LUNGE u. MARMIER dürften zwischen den beiden Endzuständen des Kupfersalzes, wie auch zum Teil HENSGEN schon angenommen hatte, eine Reihe von anderen, Cu, Cl und O enthaltenden Verbb. existieren, welche nur bei einer bestimmten Temp. und in einer Atmosphäre, die O, Cl, HCl und H_2O-Dampf in bestimmten Verhätnissen enthält, beständig sind. Dafür sind auch äußere Merkmale vorhanden, indem bei niedriger Temp. (380 bis 390°) die Farbe der Kugeln eine hellbraune, bei 470° fast schwarz, bei 500 bis 530° blauschwarz ist. Kleine Schwankungen der Temp. haben keinen großen Einfluß auf den Zersetzungsgrad des HCl, beeinflussen aber sehr den Gleichgewichtszustand des Kupfersalzes. [Bei größeren Schwankungen der Temp. dürfte aber, wie möglicherweise bei vielen katalytischen Prozessen, ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtszustand des Katalysators und dem des Gasgemisches bei bestimmter Temp. bestehen. H. DITZ.] Auf Grund von Untersuchungen über die Funktion des Katalysators bei dem DEACON'schen Chlorprozeß halten LEVI u. BETTONI die bisherigen Erklärungen über die Theorie des DEACON-Prozesses für unhaltbar. Sie weisen nach, daß das Kontaktmaterial nach Durchführung der Kontaktversuche immer nur unverändertes $CuCl_2$, kein Cu_2Cl_2 oder $CuO,CuCl_2$ enthält. Mit Cu_2Cl_2 oder $CuO,CuCl_2$ imprägnierter Bimsstein gab bei Versuchen bei 250 bis 400° keine Spur von Cl. Da nicht nur $CuCl_2$, sondern auch $CuSO_4$, ferner Chloride von Ni, Mn, Mg usw., sowie auch schließlich stark erhitzter Bimsstein allein beim Überleiten eines Gemisches von HCl und Luft Cl liefern, wird die katalytische Wirksamkeit aller dieser Substanzen auf ihre Avidität zu W. zurückgeführt. Die Tendenz des Systems $2HCl + O$ zur B. von W. wird durch die Ggw. von W. anziehenden Substanzen begünstigt. Weitere Versuche wurden von LEVI u. VOGHERA (a. a. O.) mit CuO, $CuSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$ durchgeführt. Die erhaltenen Resultate sollen die Hydrattheorie von LEVI u. BETTONI stützen. Das $CaCl_2$ ist kein guter Katalysator, obgleich es die größte Avidität zum W. hat. [Dieses und andere Momente sprechen nicht für diese „Hydrattheorie“. DITZ.]

Das Gleichgewicht von $2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4HCl$ wurde von VOGEL v. FALCKENSTEIN (a. a. O.) bestimmt, und zwar durch Anwendung von elektrolytischen Cl, das beim Durchperlen durch W. von bekannter Temp. mit einem beliebigen Wasserdampfpartialdruck beladen wurde, und von elektrolytisch entwickeltem O, der auf ähnliche Weise mit HCl vermischt wurde. Als Katalysator bei 450° diente mit $CuCl_2$ getränkter Asbest, bei höherer Temp. $PtCl_4$. Aus den Versuchen wurde die Massenwirkungskonstante: $K = \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{Cl}^2}{p_{O_2} \cdot p_{HCl}^4}$ ermittelt. Diese experimentell gefundenen Werte wurde mit jenem verglichen, der sich aus den Gleichgewichten der Teilreaktionen $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ und $4HCl \rightleftarrows 2H_2 + 2Cl_2$ berechnen läßt. [Für die Konstanten dieser Rkk. wurden die Werte von NERNST (*Nachr. Ges. Gött.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906** II, 400) angenommen.] Es ergab sich gute Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte. S. auch G. N. LEVIS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1380; *C.-B.* **1907** I, 73), welcher ebenfalls die Gleichgewichtskonstante berechnete, ferner F. HABER (*Thermodynamik technischer Gasreaktionen* **1905**, 163).

Abänderungsvorschläge für das DEACON-*Verfahren.* — F. QUINCKE (*D. R.-P.* 88002 (1895)) schlug vor, zwecks Erhöhung des Zersetzungsgrades den O-Gehalt des HCl-Luftgemisches durch Zusatz von O zu erhöhen. Nach *Engl. P.* 13461 (1895) werden die aus dem Zersetzer kommenden Gase durch Trocknen mittels H_2SO_4 oder $CaCl_2$ von W. befreit und hierauf in einen zweiten, mit Kontaktmaterial beschickten Apparat geleitet. Abänderungen in der Appa-

ratur und in der Arbeitsweise des DEACON-Verfahrens wurden von O. DIEFFENBACH (*D. R.-P.* 145744 (1901) vorgeschlagen. An Stelle von $CuCl_2$ haben H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*D. R.-P.* 150226 (1902) *C.-B.* **1904** I, 974) die Chloride der seltenen Erden (Th, Ce, La, Pr, Nd usw.), besonders ein Gemisch derselben, wie es als bisher unverwertetes Abfallprodukt bei der Thornitratfabrikation resultiert, in Vorschlag gebracht.

β) *Die Magnesia-Manganitverfahren.* — Zwecks besserer Ausnützung der HCl hatte WELDON (*Engl. P.* 2389 (1871); 317 u. 2044 (1872)) das Braunsteinregenerationsverfahren (s. S. 49) modifiziert. Die sauren Manganlaugen wurden mit Magnesit gesättigt, die geklärte Lsg. eingedampft, der trockene Rückstand im Luftstrom erhitzt, wobei freies Cl und etwas HCl entwich und schwarzes Magnesiummanganit, $MgMnO_3$, zurückblieb, welches, wie der WELDON-Schlamm, zur Chlordarst. verwendet wurde. Das Verfahren wurde aufgegeben, da es sich zeigte, daß man mit Magnesia ohne Ggw. von Mn arbeiten kann (s. PÉCHINEY-WELDON-Prozeß S. 54). Ähnlich sind die Vorschläge von TOWNSEND (*Engl. P.* 3483 (1874)) und BÜCKSE (*Engl. P.* 16320 (1894); *J. B.* **1896**, 516). S. auch TOWNSEND (*Dingl.* **221**, (1876) 93; *Chem. Ztg.* **5**, (1881) 198).

Durch Erhitzen eines Gemisches von $MgSO_4,7H_2O$, $MgCl_2,6H_2O$ und $MnCl_2,4H_2O$ wird eine poröse, aus $MgSO_4$ und $Mg_3Mn_3O_8$ bestehende Masse erhalten. Durch dieselbe leitet man abwechselnd HCl (bei 425°) und Luft (bei 525°). DE WILDE u. REYCHLER (*D. R.-P.* 50155 (1889); 51450 (1889); 53749 (1889); *Monit. scient.* **1890**, 1109; *J. B.* **1890**, 2674). Das Verfahren soll in einem DEACON-Apparat durchgeführt werden; es wurde von der ALKALI UNITED Co. (WIDNES) übernommen und weiter durchgearbeitet, DE WILDE, REYCHLER u. HURTER (*Engl. P.* 20284 (1892)), ist aber kaum im Großbetrieb durchgeführt worden. S. auch JURISCH (*Chem. Ind.* **13**, (1890) 364; **14**, (1891) 151), sowie G. LUNGE u. U. WEGELI (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 1097), welche das Verfahren von DE WILDE u. REYCHLER eingehend untersuchten.

γ) *Aus $MnCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$ und Fe_2O_3 und Luft.* — $MnCl_2$ wird durch Erhitzen im trockenen Luftstrom unter Abgabe von Cl in Mn_2O_3 umgewandelt. Letzteres gibt beim Erhitzen mit HCl wieder Cl und $MnCl_2$. Darauf beruhen die Vorschläge von WELDON (*Engl. P.* 4079 u. 5868 (1883)), sowie die von BARROW (*Engl. P.* 485 (1856)) und TESSIÉ DU MOTAY (*Engl. P.* 470 u. 2232 (1871)). — Chlordarst. aus $MnCl_2$ und Fe_2O_3 schlugen vor: MAC FARLANE (*Engl. P.* 9234 (1884)), BRAMLEY (*Engl. P.* 8789 (1887)), BURNS (*Engl. P.* 15448 (1886)); aus $FeCl_2$: THIBIERGE (*Engl. P.* 2290 (1885)), SWINDELLS u. NICHOLSON (*Engl. P.* 390 (1852)), LARKIN u. WHITE (*Engl. P.* 3093 (1870)). — Vgl. auch das Verfahren von TESSIÉ DU MOTHAY (*Dingl.* **205**, (1872) 356), nach welchem HCl über erhitzten Braunstein (event. mit Zusatz von Kalk) geleitet wird; der Rückstand wird im Luftstrom erhitzt.

δ) *Aus NaCl, Schwermetallsalzen und Luft.* — Durch Röstung von schwefelhaltigen Erzen mit NaCl bei Ggw. von überschüssiger Luft: LONGMAID (*Engl. P.* 10797 (1845)), MAC FARLANE (*Engl. P.* 126 (1863)), KÖNIGS (*Engl. P.* 1305 (1871)), KENYON u. SWINDELLS (*Engl. P.* 1540 (1872)). Ähnliche Vorschläge machten auch HARGREAVES u. ROBINSON, WELDON, DEACON u. a. Vgl. LUNGE (*Sodaindustrie* III, 510). S. auch A. CLEMM (*D. R.-P.* 115250 (1899); *C.-B.* **1900** II, 1222) über die Darst. von Cl nach der schon bekannten Rk. $2NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2$, wobei dem NaCl Thon, Gips zugemischt wird, um das Zusammenschmelzen von Chlorid zu verhindern. S. auch CARO (*Darstellung von Chlor und Salzsäure, Berlin* **1893**, 73).

ε) *Das* MOND*'sche Nickel- und Magnesiaverfahren.* (Aus HCl (NH_4Cl) und Luft.) — Nach L. MOND (*Engl. P.* 8308 (1886); *D. R.-P.* 40685 u. 73716; *Ber.* **20**, (1887) 752) wird HCl (oder NH_4Cl-Dampf) abwechselnd mit Luft über hocherhitztes auf Bimsstein niedergeschlagenes Nickeloxyd geleitet. Als geeignet sind auch die Oxyde des Co, Fe, Mn, Al, Cu, Mg angegeben. In einer zweiten Phase des Prozesses wird Luft über das Kontaktmaterial geleitet. Nach LUNGE u. MARMIER (*Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 391) und MARMIER (*Inauguraldissertation, Zürich* **1897**), ist die beste Absorptionstemperatur für HCl durch die Kontaktmasse gegen 450°, die beste Oxydationstemperatur zwischen 600 und 650°. Dabei verflüchtigt sich viel Nickelchlorid. Eine völlige Umwandlung des HCl in Cl wird nicht erzielt. — Das Verfahren von MOND bezweckte hauptsächlich die Verwertung des bei der Ammoniaksodafabrikation in Form von NH_4Cl in den Mutterlaugen enthaltenen Chlors, hat sich aber nicht bewährt. — Technisch brauchbar erwies sich aber das Verfahren von MOND u. ESCHELLMANN (*Engl. P.* 17273 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 76), nach welchen eine Kontaktmasse aus fein gemahlener Magnesia, Kaolin, Kalk und Alkalichlorid hergestellt wird. Das durch Ausfrieren aus den Laugen gewonnene NH_4Cl wird verdampft und bei 400° über das Kontaktmaterial geleitet, wobei HCl zurückgehalten wird, NH_3 entweicht. In einer zweiten Periode wird dann bei höherer Temp. trockene Luft durch den Kontaktraum geleitet, wobei ein fast HCl-freies Chlor erhalten wird. (*Engl. P.* 2575 (1889)). Will man nicht Cl, sondern HCl erzeugen, so leitet man statt heißer Luft Wasserdampf hindurch. Bei Anwendung von HCl (statt NH_4Cl) wird das Gas gemischt mit Luft kontinuierlich bei 450 bis 550° hindurchgeleitet.

— Über das Verfahren s. auch die Berichte in *Chem. Ind.* **15**, (1892) 466; **16**, (1893) 10, (QUINCKE) 63 und 372. — Die thermochemischen Verhältnisse des MOND'schen Verfahrens bespricht TOWNSEND (*Engineering* 24. III. 1893). — Eine Laboratoriumsuntersuchung über das Verfahren wurde von G. LUNGE u. U. WEGELI (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 1121) durchgeführt. S. auch DEUTSCHE SOLVAY-WERKE (*D. R.-P.* 47514 (1893), 73716 (1888); *J. B.* **1889**, 2644; **1894**, 388).

Andere Vorschläge zur Verwertung des Chlors der Mutterlaugen der Ammoniaksodafabrikation: MOND (*D. R.-P.* 28063 (1883); *Wagners Jahresber.* **1884**, 347). GILLOTEAUX, CAREY u. HURTER (*D. R.-P.* 49503 (1889); *J. B.* **1889**, 2656) (Erhitzen mit H_2SO_4, bzw. $NaHSO_4$ oder $(NH_4)HSO_4$). O. N. WITT (*D. R.-P.* 34395 (1885); *Dingl.* **267**, 424) (Zers. mit Phosphorsäure). — S. auch (*Dingl.* **260**, (1886) 800). (Vgl. bei HCl.) Ferner BALE (*Engl. P.* 14001 (1887)), (Erhitzen von NH_4Cl mit Mn_3O_4) und BALE (*J. Soc. Chem. Ind.* **1894**, 200), (Behandlung mit MgO und Umwandlung der aus $MgCl_2$ erhaltenen HCl in Cl); VEREIN F. CHEM. INDUSTRIE IN MAINZ (*Engl.* P. 3222 (1886) (Leitung von abwechselnd NH_4Cl und Luft über erhitzte Manganoxyde).

4. *Aus HCl (Chloriden) und HNO_3 (Nitraten und H_2SO_4).* — Nach WATT u. TEBUTT (*Engl. P.* 7531 u. 7538 (1838)) soll Cl durch Erhitzen von $PbCl_2$ mit HNO_3, NaCl mit HNO_3 usw. dargestellt werden. Dieses Verfahren sowie ein folgendes von BINKS (1839) hatten keinen technischen Erolg. Nach DUNLOP (*Engl. P.* 11624 (1847)) wird $NaNO_3$ mit NaCl und H_2SO_4 erhitzt, das Gasgemenge durch H_2SO_4 von den Stickstoffsäuren, durch W. von HCl befreit. Das Verfahren wurde in der TENNANT'schen Fabrik in Glasgow lange Zeit ausgeübt. LUNGE u. PELET (*Z. angew. Chem.* 8, (1895) 3) haben dieses, sowie andere Salpetersäure-Chlorverfahren im Laboratorium untersucht. Sie beruhen sämtlich auf der von H. GOLDSCHMIDT (*Ann.* **205**, (1870) 372) aufgestellten Gleichung für die Rk. des Königswassers: $3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$. Nach LUNGE u. PELET verläuft die Rk. beim DUNLOP'schen Verfahren nach: $3NaCl + NaNO_3 + 4H_2SO_4 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O + 4NaHSO_4$. — S. auch H. SCHWARZ (*Wagners Jahresber.* **1857**, 105), KRIEG (*Dingl.* **151**, (1859) 48), MAUMENÉ (*Compt. rend.* **33**, (1851) 301).

Nach WALLIS (*D. R.-P.* 71095 (1893), 84238 u. 90736 (1894); *J. B.* **1893**, 302; **1894**, 387; **1897**, 479) läßt man eine mit H_2SO_4 beschickte „Zersetzungszelle" Salzsäure und HNO_3 einfließen und leitet die Gase durch H_2SO_4 und W. Nach LUNGE u. PELET würde man im großen mit dem Verfahren eine so gut wie vollständige Zers. der HCl erreichen können.

Beim Verfahren von G. u. E. DAVIS (*Engl. P.* 6416, 6698, 6831 (1890)) passieren der HCl und die gebildeten Reaktionsprodukte mehrere mit HNO_3, darauf mit H_2SO_4 gespeiste Türme, einen Waschturm mit Wasserspeisung und zuletzt den Saugapp. S. auch die Untersuchung von LUNGE u. PELET. — Nach dem Verfahren von TAYLOR (*Engl. P.* 13025 (1884)) wird HCl in einen Turm, der mit k. konz. HNO_3 gespeist wird, geleitet, das dort entstehende Gasgemenge, enthaltend Cl, NOCl, N_2O_3, N_2O_4, in konz. H_2SO_4, das Endgas (HCl und Cl) wieder in HNO_3, von dort in H_2SO_4, so lange, bis fast reines Cl entstanden ist, geführt. Aus der entstandenen Nitrose wird die HNO_3 regeneriert. Nach LUNGE u. PELET ist es vorteilhaft, w. Salpetersäure anzuwenden. Vgl. auch TAYLOR (*Chem. Ind.* **14**, (1891) 361).

S. auch die Verfahren von VOGT u. SCOTT (*D. R.-P.* 73962 (1893); *J. B.* **1894**, 387); VON DONALD (*D. R.-P.* 45104 (1887), 57122 (1890); *Ber.* **21**, (1888) 908; *J. B.* **1892**, 1619); des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM (*D. R.-P.* 78348 u. 86876 (1894); *Z. angew. Chem.* 8, (1895) 29; *J. B.* **1895**, 505; **1896**, 346), von denen die zwei ersten auch von LUNGE u. PELET im Laboratorium untersucht wurden; ferner die Vorschläge von BRAND (*Engl. P.* 11040 (1893); *J. B.* **1894**, 387); SADLER u. WILSON (*Engl. P.* 15866 (1894); *J. B.* **1895**, 504), vgl. auch G. RAUMER (*Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 391); ALSBERGE (*Monit. scient.* [4] **10**, 485; *J. B.* **1896**, 344; *D. R.-P.* 86079 (1894)); J. RASCHER u. J. BROOK (*Chem. Ind.* **19**, (1896) 555); KRAUSE (*D. R.-P.* 88281 (1894); *J. B.* **1896**, 346).

5. *Darstellung von Chlor mit Hilfe von HNO_3 und Braunstein.* — Hierher gehören die Verfahren von GATTY (*Engl. P.* 2230 (1857)), SCHLÖSING (*Compt. rend.* **55**, (1862) 284; *J. B.* **1862**, 659), DOW u. TELFER (*Engl. P.* 3089 u. 3153 (1875)), ALSBERGE (*D. R.-P.* 51923 (1889)), JUST (*Engl. P.* 14857 u. 14859 (1888)), WOLTERS (*Engl. P.* 16609 (1889)), WISCHIN (*D. R.-P.* 54822 (1890)), BRADBURN (*Engl. P.* 6710 (1889)), STEVENSTON (*Engl. P.* 10713; *J. B.* **1897**, 736), DONALD (*Am. P.* 570624; *J. B.* **1896**, 344). — LUNGE u. PRET (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 99) haben das Verfahren von SCHLÖSING genauer untersucht: Es verläuft nach den Rkk.: $MnO_2 + 2HNO_3 + 2HCl = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + Cl_2$, $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + N_2O_4$, $N_2O_4 + O + H_2O = 2HNO_3$. Die erste Rk. erfolgt unter bestimmten Bedingungen fast quantitativ. Auch das MnO_2 wird fast vollständig regeneriert. Dagegen ist die Wiedergewinnung der HNO_3 mit einem Verlust von mehr als 10% verbunden.

6. *Durch Oxydation mittels Manganaten oder Permanganaten aus HCl bzw. aus einem Gemenge von Chlorid und H_2SO_4.* — CONDY (*Engl. P.* 3411 (1866));

Balmain (*Engl. P.* 1059 (1869)); Tessié du Motay (*Wagners Jahresber.* **1871**, 255; **1873**, 270); Cosnett, Bonnison u. Hayes (*Engl. P.* 5849 (1893)).

7. *Durch Oxydation mittelst Chromaten.* — Nach Mac Dougal u. Rawson (*Engl. P.* 12333 (1848)) wird $CaCrO_4$ mit HCl behandelt, der Rückstand durch Behandlung mit HNO_3 und Erhitzen regeneriert. Das Verfahren wurde von Gentele (*Dingl.* **125**, (1852) 492) und Péligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 267) besprochen. S. auch Chandelon (*Dingl.* **172**, (1864) 453), Rogers u. Shanks (*Schrötters Österr. Ber. d. internat. Ausstellung, London* **1882**, 66). — Nach Shanks (*Engl. P.* 2018 (1858)) wird der Rückstand mit überschüssigem Kalk behandelt und im Luftstrome erhitzt. Es erfolgt die Rk.: $Cr_2O_3 + 2CaO + 3O = 2CaCrO_4$. S. auch die Vorschläge von Claus (*Engl. P.* 1054 (1867)), Fitzgerald (*Engl. P.* 5542 (1886) u. 5995 (1889)), Mond u. Hargreaves (*Engl. P.* 1312 (1870)).

8. *Durch Oxydation von HCl mittels Pb_3O_4.* — Nach Robinson (*Engl. P.* 88 (1830)) wird Pb_3O_4 mit HCl behandelt, das $PbCl_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$ in Karbonat verwandelt und durch Erhitzen bei Luftzutritt Pb_3O_4 regeneriert. (Nach Lunge unbrauchbar.)

9. *Aus Calciumchlorid.* — $CaCl_2$ wird in großen Mengen bei verschiedenen Prozessen der chemischen Großindustrie (Weldon-Verfahren, Ammoniaksoda-, $KClO_3$-Fabrikation) als Abfallprod. erhalten. Zur Darst. von Cl aus $CaCl_2$ wurden zahlreiche Vorschläge (meist ohne praktischen Erfolg) gemacht: Solvay (*D. R.-P.* 1185 (1877) und weitere Patente bis *D. R.-P.* 47204 (1888); *J. B.* **1889**, 2643 u. *D. R.-P.* 50342 (1889)) erhitzte $CaCl_2$ mit Sand, Thon usw. unter verschiedenen Verhältnissen im Luftstrome (*Chem. Ind.* **1**, (1878) 49). — S. auch Hurter (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, (1883) 103); Eschelmann (*Chem. Ind.* **5**, (1882) 35). Andere Zusätze machten Bramley (Eisenerz), Taquet (*Dingl.* **256**, (1885) 274) ($MnO_2 + SiO_2$). Nach Eschellmann (*D. R.-P.* 17058 (1881)) soll es durch Zusatz von $MgSO_4$ gelingen, sämtliche HCl aus dem $CaCl_2$ zu gewinnen, gemäß: $CaCl_2 + MgSO_4 + H_2O = MgO,CaSO_4 + 2HCl$. — Verschiedene Vorschläge bezweckten die Überführung von $CaCl_2$ in $MgCl_2$ und Darst. von Cl aus letzterem. — Näheres s. Lunge (*Sodaindustrie,* **3**, (1906) 511); ferner N. Caro (*Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoff, Berlin* **1893**). (S. auch *Monit. scient.* [4] **10**, (1896) 485; *J. B.* **1896**, 344.) S. auch Chenal, Ferron, Douillet & Co. (*D. R.-P.* 106716 (1898); *C.-B.* **1900** I, 636); Weldon (*Chem. Ind.* **6**, (1883) 66); Carnelley u. Walker (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) 415). — Vgl. auch bei HCl (Techn. Darst.) S. 80 u. ff.

10. *Aus Magnesiumchlorid.* — Die Zerlegung von $MgCl_2$ durch W.-Dampf in MgO und 2HCl, durch Luftsauerstoff in MgO und Cl_2 ist schon nach den thermochemischen Verhältnissen leichter durchführbar als die des $CaCl_2$. Verschiedene Vorschläge gingen dahin, beim Ammoniaksodaprozeß $MgCl_2$ an Stelle von $CaCl_2$ als Zwischen- oder Abfallprod. zu erhalten und dieses zur Darst. von HCl oder Cl zu verwenden. — S. u. a. Weldon (*Dingl.* **211**, (1874) 245; **256**, (1885) 368; **257**, 112). — Bezüglich der zahlreichen vorgeschlagenen Verfahren zur Darst. von Cl und HCl aus $MgCl_2$ sei verwiesen auf: N. Caro (*Darstellung von Chlor und Salzsäure*); Lunge (*Sodaindustrie,* Bd. III, 513); Kosmann (*Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium, Berlin* **1891**); Eschellmann (*Chem. Ind.* **12**, (1889) 2). — Die ersten Vorschläge, de Sussex (1847), Ramon de Luna (1855), bezweckten die Darst. von Cl durch Erhitzen von $MgCl_2$ unter Zusatz von Manganverbb. im Luftstrome. (S. auch bei Magnesiamanganitverfahren, S. 52.) Das Verfahren von Weldon-Péchiney, unter Mitwirkung von Boulouvard ausgearbeitet, (*D. R.-P.* 30841 (1884), 31671 (1884), 34379 (1885), 35227 (1885), 45720 (1887)) wurde von J. Dewar (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 785; *J. B.* **1887**, 2541) näher beschrieben: Auf bestimmte Art dargestelltes und getrocknetes Magnesiumoxychlorid wird in einen aus vier schmalen, dickwandigen Kammern bestehenden Ofen gebracht, der vorher durch einen transportablen Regeneratorbrenner angeheizt wird. Beim Durchleiten von Luft entweicht ein Gas, welches Cl (neben HCl) enthält. Das Verfahren wurde einige Zeit in Salindres (Frankreich) und auch in einigen anderen Fabriken vorübergehend ausgeübt. — Nach Kingzett (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 286; *J. B.* **1888**, 2672) verhält sich MgO dem HCl gegenüber auch als Katalysator. — S. auch F. Fischer (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 549); Nahnsen (*Z. angew. Chem.* **2**, (1889) 673); Lyte u. Tatters (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 1128; *J. B.* **1890**, 2673); Gamble (*J. B.* **1889**, 2644); André (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 126; *J. B.* **1884**, 112); J. Dewar (a. a. O.); Lunge (*Z. angew. Chem.* **2**, (1889) 648). — Über ähnliche Verfahren s. die angegebene Literatur. — Andere Vorschläge bezweckten die Darst. eines wasserfreien $MgCl_2$ und Zerlegung desselben durch den Luftsauerstoff. Hierher gehören die Verfahren von Solvay (*D. R.-P.* 51084 (1889); *J. B.* **1890**, 2671); Schlösing (*D. R.-P.* 44508; *Ber.* **21**, (1888) 907; *J. B.* **1889**, 2644); Salzbergwerke Neu-Stassfurt (*D. R.-P.* 36673 (1885) u. weitere Patente); Mühlig (*D. R.-P.* 51183 (1889). S. auch J. Wilson (*Ber.* **19**, (1886) 800); Solvay (*Ber.* **21**, (1888) 863); Mc. Dougal (*Engl. P.* 2048 (1886)); Naef (*D. R.-P.* 109662 (1898); *C.-B.* **1900** II, 227).

Über die umkehrbare Einw. von O auf $MgCl_2$ s. HABER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904** II, 1364); HABER u. FLEISCHMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, 336; *C.-B.* **1907** I, 214); MOLDENHAUER (*Z. anorg. Chem.* **51**, 369; *C.-B.* **1907** I, 215); HABER (*Z. anorg. Chem.* **52**, 127; *C.-B.* **1907** I, 449). — Die Versuche über das Gleichgewicht der Rk. $MgCl_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows MgO + Cl_2$ ergaben, daß die Temperaturangabe von SOLVAY (750°) für die Rk. von links nach rechts wahrscheinlich ist. (50% Ausbeute.) MOLDENHAUER. Die Gleichgewichtskonstante $Kp = \frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}{}^{1/2}}$ betrug 0.18 bei 586° und 0.25 bei 675°. Berechnet man daraus die Wärmetönung der Rk. (bezogen auf 1 Mol. MgO) nach VAN'T HOFFS Formel, so findet man —5736 cal., was mit den bekannten kalorimetrischen Daten unter Berücksichtigung der spezif. Wärmen genau übereinstimmt. HABER u. FLEISCHMANN, HABER (*Vortrag in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft* am 22. 6. 1906. Ref. *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 757).

11. *Sonstige Darstellungsverfahren.* — S. A. GORGEU (*Compt. rend.* **102**, 1164; *J. B.* **1886**, 327); E. SOREL (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 253); F. BALE (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 200; *J. B.* **1894**, 387); F. M. u. C. H. M. LYTE (*D. R.-P.* 75781 (1891); *J. B.* **1894**, 570); F. M. LYTE (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 644; *J. B.* **1894**, 665); F. M. LYTE u. STEINHART (*D. R.-P.* 68718 (1891); *J. B.* **1893**, 300); O. STÜBER (*D. R.-P.* 51778 (1889); *J. B.* **1890**, 412); CAMPBELL u. BOYD (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 508; *J. B.* **1890**, 2673); PALMQUIST (*D. R.-P.* 107246 (1898); *C.-B.* **1900** I, 792).

12. *Elektrolytische Darstellung von Chlor.* — *Literatur*: FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig* **1905**).

Für die Darst. von Chlor neben Alkalihydroxyd muß die Elektrolyse der Alkalichloridlsgg. so durchgeführt werden, daß die kathodischen Prodd. von den anodischen (Chlor) möglichst getrennt bleiben. Dies erzielt man prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen: α) Trennung des Anodenraums vom Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma (*Diaphragmenverfahren*). β) Die gegenseitige Vermischung von Kathoden und Anodenlaugen wird durch eine nichtleitende, nicht poröse Scheidewand verhindert. Die von den Elektrodengasen nicht getroffenen Flüssigkeitsschichten stehen frei miteinander in Verb. (*Glockenverfahren*). γ) Man verwendet als Kathode Quecksilber und zersetzt das an der Kathode entstandene Alkalimetallamalgam durch Wasser. (*Quecksilberverfahren.*) Das nach diesen Verfahren gewonnene Cl wird zur Darst. von Chlorkalk und fl. Chlor verwendet. Außer Cl und Alkalihydroxyd liefert die Elektrolyse große Mengen an H, der in manchen Fabriken als Brenngas, Zusatz zum Leuchtgas, zur Darst. von komprimiertem Wasserstoff oder zu Reduktionen Verwendung findet. Die Ausgangsprodd. für die technische Alkalichloridelektrolyse bilden aus Karnallit gewonnenes KCl, ferner NaCl. Das verwendete KCl darf höchstens 1% NaCl enthalten, das NaCl muß frei von Sulfaten und Ca- und Mg-Salzen sein.

α) *Diaphragmenverfahren.* — Die ersten brauchbaren Diaphragmen wurden von MATTHES u. WEBER (*D. R.-P.* 34888 (1886)) aus Portlandzement dargestellt und 1890 die erste größere Anlage in Griesheim in Betrieb gesetzt. S. auch HEMPEL (*Ber.* **22**, (1889) 2475); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896 519); die Verfahren von OUTHENIN, CHALANDRES FILS & Co. und COLAS u. GÉRARD (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 843); HARGREAVES u. BIRD (*D. R.-P.* 113055 (1899), ferner 83527 (1893), 88001 (1893); *Eng. Min. J.* **65**, 611); T. L. BAILEY (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 21); HARGREAVES (*J. B.* **1895**, 722); BERND (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 213). — Poröse Asbestdiaphragmen werden vorgeschlagen von CARMICHAEL (*Am. P.* 518710; *Z. Elektrochem.* **1**, (1894) 213); LE SUEUR (*Z. Elektrochem.* **1**, (1894) 140; **4**, (1897) 215; **5**, (1898) 29); MC. DONALD (vgl. ROSTOSKY, *Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 22). — Außerdem wurden Diaphragmen aus Kalkstein, Erdalkalioxyden mit Zement, aus gebrannten Magnesit und Borsäure, Seifen, Glimmer, Hartgummi usw. vorgeschlagen. — Über Diaphragmen aus SiO_2, Porzellan, Asbest s. GUYE (*J. Chim. Phys.* **1**, 121; *C.-B.* **1903** II, 861); TARDY u. GUYE (*J. Chim. Phys.* **2**, 79; *C.-B.* **1904** II, 292); aus Fe_2O_3 s. MALLET u. GUYE (*J. Chim. Phys.* **4**, 222; *C.-B.* **1906** II, 662). — Näheres über die Diaphragmenverfahren s. FOERSTER u. JORRE (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1899) 158); FOERSTER, *Elektrochemie wässeriger Lösungen.* — Ferner auch HÄUSSERMANN (*Dingl.* **315**, (1900) 1); PH. GUYE (*J. Chim. Phys.* **1**, (1903) 143); CH. L. PARSONS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 868; *J.-B.* **1898**, 561); H. BORNS (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 214); BAEKELAND (Ref. *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 696).

β) *Das Glockenverfahren.* — Siehe W. BEIN (*D. R.-P.* 85547 (1893), 107917 (1898), 142245 (1898)). — ÖSTERR. VEREIN F. CHEM. U. METALLURG. PROD. in Aussig (*Engl. P.* 16129 (1897); *D. R.-P.* 141178 (1900), *Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 924); R. BRANDEIS (*Ber. d. 5. int. Kongresses f. angew. Chem.* **4**, (1903) 466). — Über die Theorie der Entstehung der Grenzschichte und die Stromausbeute beim Glockenverfahren s. ADOLPH (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 581; **10**, (1904) 449; *C.-B.* **1904** II, 402); O. STEINER (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 317, 713; *C.-B.* **1904** II, 13, 1100).

Beim Glockenverfahren ist in ein größeres, aus nichtleitendem Material bestehendes Gefäß eine aus nichtleitendem, dichtem Stoff bestehende Glocke mit der Öffnung nach unten eingehängt. Im oberen Teil derselben befindet sich die Anode; die Glocke ist nahe über ihrem unteren Rande außen von der Kathode umgeben. Aus der Anodenglocke wird durch ein oben mündendes Rohr das Chlor abgeleitet, während ein zweites, oben an der Anode mündendes Rohr für die Zuführung frischer Chloridlsg. dient. Eine ganze Anzahl (25 Stück) von Glocken sind, mit ihren Längsseiten nebeneinandergereiht und parallel geschaltet, zu einem Bade vereinigt. — Der von der Kathode aufsteigende H wird verhindert, das Alkali in die Anodennähe zu führen. (Vgl. FOESRTER, a. a. O.) S. auch COHU u. EISENBERGER (*D. R.-P.* 121932 (1900)). — Nach O. STEINER (*Österr. Chem. Ztg.* **10**, (1907) 131) liegen die Vorteile des Verfahrens in der Einfachheit der Apparatur, der hohen Stromausbeute, der Reinheit des Chlorgases, der hohen Konz. der Alkalilaugen und der langen Lebensdauer der Anodenkohle. Ein Nachteil besteht darin, daß für größere Anlagen viele kleine App. nötig sind, da die einzelnen Glocken nicht beliebig groß gemacht werden können.

γ) *Das Quecksilberverfahren.* — Die Alkalikationen werden an einer Quecksilberkathode unter B. von Alkaliamalgam entladen. Da ein Alkaliamalgam von 1% Alkalimetall schon dickflüssig, ein solches von 1.5 bis 2% aber schon fest ist, muß man eine an 1% nahe herankommende Anreicherung des Alkalimetalls in den oberen Schichten der Kathode vermeiden. Das Quecksilber muß also schnell die elektrolytische Zelle durchfließen. Bei der B. des Amalgams tritt auch eine geringe H-Entw. ein, die durch Temperaturerhöhung gesteigert wird. (Vgl. FOERSTER, a. a. O.) S. auch WALKER (*Elektroch. Industry* **1**, (1903) 14). — Das an der Anode entweichende Cl enthält an Verunreinigungen außer etwas O und CO_2 noch H. Über den CO_2-Gehalt des elektrolytischen Cl s. auch FERCHLAND (*Elektrochem. Z.* **13**, 114; *C.-B.* **1906** II, 1157). Als Anodenmaterial wird Kohle, besonders Achesongraphit verwendet. — Die Erzeugung und Zers. des Amalgams kann in getrennten App. durchgeführt werden. S. das Verfahren von SOLVAY & Co. (*D. R.-P.* 104900 (1898); *Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 241; *D. R.-P.* 100560 (1898); *J. B.* **1899**, 571). — Im gleichen App. wird die B. und Zers. des Amalgams durchgeführt bei den Verfahren von CASTNER (*D. R.-P.* 77064 (1893), 88230 (1896)); KELLNER (*D. R.-P.* 80212 (1894), 80300 (1893), 85360 (1894), 86567 (1895); *Engl. P.* 20259 (1894)); RHODIN (*D. R.-P.* 102774 (1896); *J. B.* **1899**, 572). — S. auch HABER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 356); GURWITSCH (*D. R.-P.* 145749 (1902); *C.-B.* **1903** II, 1035); KETTEMBEIL (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 561; *C.-B.* **1904** II, 818); CARRIER (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 566); SINDING-LARSEN (*D. R.-P.* 78906 (1893); *J. B.* **1895**, 720); KELLNER (*J. B.* **1895**, 721); BRUNEL (*D. R.-P.* 96020; *J. B.* **1898**, 558); CHEM. FABRIK ELEKTRON (*D. R.-P.* 99958; *J. B.* **1898**, 559); F. GLASER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 552; *C.-B.* **1902** II, 723); J. D. GILMOUR (*D. R.-P.* 139389 (1901); *C.-B.* **1903** I, 795). — S. auch die Darst. von NaOH durch Elektrolyse von NaCl. (Bd. II, Abt. 1, S. 285, 286.) — Über die Elektrolyse von Chloridlsgg. s. auch bei Chlorsäure. — Über die Patentliteratur der Jahre 1895 bis 1903 s. auch V. HÖLBLING, *Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks und verwandter Industriezweige. Berlin* **1905**, s. ferner FERCHLAND u. REHLÄNDER, *Die elektrochemischen deutschen Reichspatente, Halle a. S.* **1906**.

δ) *Elektrolyse geschmolzener Chloride.* — Über die B. und Darst. von Chlor durch Elektrolyse geschmolzener Chloride s. LORENZ (*Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle a. S.,* **1905**, **1906**). — Vgl. auch die Darst. von K und Na durch Elektrolyse (Bd. II, Abt 1, S. 2 u. 274). — Erwähnt sei hier besonders das Verfahren C. E. u. A. E. ACKER, über welches HABER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 364) berichtet: Geschmolzenes NaCl wird mit Graphitanoden und einer bewegten Kathode aus geschmolzenem Blei elektrolysiert. Es ent-

steht eine Bleilegierung mit 4% Na, die bei Rotglut durch Einpressen von W.-Dampf in Pb, NaOH und H zerlegt wird. Man erhält ein stark verd. Chlor. S. auch F. M. LYTE (*Engl. P.* 4008, *Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1158; *J. B.* **1897**, 901); R. LORENZ (*Z. Elektrochem.* **7**, 753; *C.-B.* **1901** II, 154; *Z. anorg. Chem.* **24**, 222; *C.-B.* **1900** II, 154); F. QUINCKE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 220; *C.-B.* **1900** II, 154); J. WUNDER (*D. R.-P.* 165487 (1904); *C.-B.* **1906** I, 107); R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* **52**, 41; *C.-B.* **1907** I, 387).

B. *Flüssiges Chlor.* a) *Bildung.* — Chlorgas verdichtet sich im wasserfreien Zustand noch nicht bei —40°. H. DAVY. Bei 15° wird es durch einen Druck von 4 Atm. verflüssigt. FARADAY (*Quart. Journ. of Sc.* **15**, (1823) 71); bei 0° durch einen Druck von 6 Atm. NIEMANN.

b) *Laboratoriumsdarstellung.* — 1. Man bringt Chlorhydrat in eine starke Glasröhre, schmilzt zu und erwärmt auf 38°, wobei das Hydrat schmilzt und sich in zwei Schichten trennt. Die obere, 3/4 betragend, ist W., durch wenig Cl gefärbt, die untere verflüssigtes Cl. Ist die Glasröhre schenkelförmig gebogen, so läßt sich das Cl vom W. abdestillieren. H. DAVY u. FARADAY. Über die Ausführung dieses Verfahrens s. BIEWEND (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 440). — 2. Das durch konz. H_2SO_4 getrocknete Chlorgas läßt sich durch starkes Komprimieren und Abkühlung zur Flüssigkeit verdichten. H. DAVY u. FARADAY. — 3. Rauchende HCl wird mit Braunstein in eine gebogene Röhre eingeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temp. bildet sich zwischen Braunstein und Säure eine gelbe Schicht, welche in den leeren Schenkel überdestilliert, wenn dieser kälter ist. NIEMANN (*Br. Arch.* **36**, (1831) 18). — 4. Man füllt den längeren Schenkel einer Glasröhre zu 3/4 mit einem innigen Gemenge von zuvor geschmolzenem $KHSO_4$, getrocknetem NaCl und Braunstein, bringt hierüber eine 40 mm lange Schicht $CaCl_2$, schmilzt den leeren kürzeren Schenkel zu und kühlt ihn ab, während der längere Schenkel erwärmt wird. Das fl. Chlor sammelt sich im kürzeren Schenkel und wird auch beim Abkühlen des längeren Schenkels nicht wieder absorbiert. Dies läßt sich im Sommer ausführen. MOHR (*Ann.* **22**, (1837) 162). — 5. Durch Einleiten von Cl-Gas in ein Gefäß, welches mittels Petroläther, der in einem Dewargefäß durch Einblasen von fl. Luft auf —40° gehalten wird, gekühlt wird, während der am Sammelgefäß befindliche Rückflußkühler mittels A. und festem CO_2 in einem Dewargefäß auf —50 bis —60° abgekühlt wird. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 100). — 6. Nach MELSENS (*Compt. rend.* **77**, (1873) 781) wird Cl verflüssigt, indem man es von Holzkohle absorbieren läßt, in ein heberförmiges Rohr einschmilzt, einen Schenkel erhitzt und den anderen abkühlt. — S. auch KERN (*Chem. N.* **30**, (1874) 169); A. SENIER u. LOW (*Pharm. J.* [3] 7, (1878) 729; *J. B.* **1878**, 212).

c) *Technische Darstellung.* — Nach HANNAY (*D. R.-P.* 49742 (1889); *Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 185) wird Chlorhydrat in einem geschlossenen Gefäße bis zu seiner Dissoziation erwärmt. Die untere Schicht von fl. Chlor läßt man durch konz. H_2SO_4 behufs Trocknung fließen und fängt es dann in Stahlflaschen auf. S. auch VAUTIN (*Engl. P.* 8820, (1887)) und HEINZERLING (*D. R.-P.* 49280 (1888)); HEINZERLING u. SCHMIDT (*D. R.-P.* 45620; *J. B.* **1889**, 2643). — Zwei Apparate zur Verflüssigung von Cl wurden von der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 50329, (1888), *Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 185) angegeben: Trockenes Chlorgas wird in einem eisernen Behälter komprimiert (über H_2SO_4), durch eine Kühlschlange in einen Drucktopf gebracht, wo es sich verflüssigt. Auf der Säure schwimmt Petroleum, um den Angriff auf das Metall zu verringern. Bezüglich der Details der Apparatur und der Arbeitsweise vgl. die Patentbeschreibung. — S. auch MARX (*D. R.-P.* 56823 (1890)) und CUTTEN (*Engl. P.* **89**, (1892)).

d) *Aufbewahrung und Transport.* — Es werden starkwandige Gefäße aus Eisen oder Stahl mit einer inneren Auskleidung aus Blei, Kupfer oder Messing verwendet. Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl, Phosphorbronze, Messing, Cu, Zn, Pb werden von trockenem fl. Chlor weder für sich noch in Berührung mit konz. H_2SO_4 angegriffen. Die zur Versendung des fl. Chlors verwendeten eisernen Flaschen (Bomben) enthalten 50 bis 60 kg Cl;

doch kommen auch kleinere Bomben in den Handel. Näheres s. HASENCLEVER (*Chem. Ind.* **16**, (1893) 373). — Die Behälter für den Transport des fl. Cl sind auf 50 Atm. Druck geprüft; die höchste zulässige Füllung beträgt 1 kg fl. Cl auf 0.9 Liter Fassungsraum. Eine Explosionsgefahr kann bei einwandsfreien Zylindern erst bei über 90° stattfinden. A. LANGE (*Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 683). (Vgl. chemisches Verhalten, S. 66.) Nach neueren Mitteilungen von LANGE (vgl. G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 2013) ist der Gefäßraum für 1 kg Füllung 0.8 Liter, der amtliche Probedruck 22 Atm. und die Wiederholung der Prüfung erfolgt nach 1 Jahr. — 1 kg fl. Chlor entspricht 300 Liter Gas. FRIBOURG (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 351). — S. auch dort die Angaben über Darst., Transport und Verwendung. — Nach LEDUC (*Compt. rend.* **125**, (1897) 571) enthält das fl. Chlor des Handels ca. 0.33% Luft.

C. ***Festes Chlor.*** — Bei —102° entsteht eine orangegelbe Flüssigkeit, in welcher sich gelbe Kristalle ausscheiden. Setzt man die Temp. noch einige Grade herab, so erstarrt die ganze Fl. zu einer gelben kristallinischen Masse. K. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **5**, (1884) 127; *J. B.* **1884**, 179; **1895**, 38).

IV. Physikalische Eigenschaften. **A. *Gasförmiges Chlor.*** a) *Farbe.* — Grünlichgelbes Gas, um so dunkler, je wärmer es ist, SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 154).

b) *Geruch.* — Riecht erstickend, schon geringe Mengen rufen eingeatmet Schnupfen, Husten, Erstickungsanfälle und bei öfterem Einatmen Blutspeien hervor.

c) *Dichte.* — D. 2.4482 BUNSEN, 2.34 DALTON, 2.395 H. DAVY, 2.47 GAY-LUSSAC u. THÉNARD. $D.^{21}$ 2.471 FRIEDEL u. CRAFTS (*Compt. rend.* **107**, (1888) 301); $D.^{0}$ 2.490 MOISSAN u. BINET DU JASSONEIX (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1198); $D.^{20}$ 2.488 bei 730 mm Druck; $D.^{10}$ 2.489 bei 725 mm TREADWELL u. CHRISTIE (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1934); $D.^{20}$ 2.491 LEDUC (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 1; *J. B.* **1898**, 23). — Es folgt erst bei etwa 200° dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze; D. bei

20°	50°	100°	150°	200°
2.4807	2.4783	2.4685	2.4609	2.4502

während sich aus dem von STAS gegebenen Atomgewicht D. 2.45012 berechnet. E. LUDWIG (*Ber.* **1**, 232; *J. B.* **1868**, 171). — Nach JAHN (*Ber.* **15**, (1882) 1242) ergibt sich die D. zwischen 20 und 200° nach der Formel $D_t = 2.4855 - 0.00017\,t$. Das Cl ist etwa 2.3 mal so schwer als O und 2.5 mal so schwer als Luft.

V. u. C. MEYER (*Ber.* **12**, (1879) 1426, 1431) haben die Dichten des Cl bei hoher Temp. bestimmt. Oberhalb 620° beginnt die Dissoziation des Cl, bei 800 bis 1000° erhält man mittlere Werte, während bei 1242°, 1392° und 1567° die D. wieder konstant ist, und zwar genau $^2/_3$ des für Cl berechneten Wertes beträgt. Dementsprechend wäre das Mol.-Gew. bis oberhalb 600° = 71, oberhalb 1200° = 47.3. Diese Resultate erwiesen sich aber bei später von verschiedener Seite durchgeführter Überprüfung als unrichtig und damit war auch die von MEYER wieder aufgestellte Hypothese, daß das Chlor als Verb. dreier Atome eines dreiwertigen Elementes vom At.-Gew. $\frac{35.5}{3}$ ist (Muriumtheorie), gegenstandslos. Nach V. MEYER u. H. ZÜBLIN (*Ber.* **13**, (1880) 399) findet die Verringerung der D. des Chlorgases um $^1/_3$ ihres normalen Wertes bei Gelbglut, nur für das naszierende, aus $PtCl_2$ abgeschiedene Cl, nicht aber für das freie Cl statt. Sie fanden für freies Cl die Werte 2.57, 2.63, 2.64. S. auch die späteren Angaben von C. LANGER u. V. MEYER (*Ber.* **15**, 1882) 2769), nach welchen die D. bis 1200° konstant bleibt, bei 1400° einen geringeren Wert (2.02) annimmt, woraus geschlossen wird, daß oberhalb 1200° das normale Chlormolekül teilweise dissoziert ist. — Nach J. M. CRAFTS (*Ber.* **16**, (1883) 457; *Compt. rend.* **90**, (1880 183) ist die D. auch bei hohen Tempp. normal. Die Abweichungen bei sehr hohen Tempp. müssen nach ihm nicht auf eine Dissoziation der Moleküle in Atome zurückgeführt werden. — Nach AD. LIEBEN (*Compt. rend.* **89**, (1879) 353) ist es möglich, daß Cl bei sehr hoher Temp. nicht mehr dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze folgt. S. auch BRODIE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 673; *J. B.* **1879**, 53); A. W. RÜCKER (*Wied. Ann.*

Beibl. **4**, (1880) 262); TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **84**, (1877) 947); SEELHEIM (*Ber.* **12**, (1879) 2067); C. FRIEDEL u. J. M. CRAFTS (*Compt. rend.* **107**, (1888) 301); CRAFTS (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1259); V. MEYER (*Ber.* **12**, (1879) 2202; **13**, (1880) 1721); SMITH (*Chem. N.* **39**, (1879) 66, 123; **40**, (1879) 49, 69, 155, 225; *J. B.* **1879**, 51); DUNNINGTON (*Chem. N.* **40**, (1879) 141, 213); ZÜBLIN (*Ann.* **209**, (1881) 277); M. REINGANUM (*Physikal. Z.* **6**, 514; *C.-B.* **1905** II, 808).

d) *Thermisches Verhalten.* α) *Spezif. Wärme des Chlors.* — Nach REGNAULT (*J. B.* **1863**, 63) bei konstantem Druck (c_p) 0.1210, bezogen auf die des W. = 1. Nach K. STRECKER (*Wied. Ann.* [2] **13**, (1881) 20) ist $c_p = 0.1155$, die spezif. W. bei konstantem Volumen, $c_v = 0.08731$, $K = \frac{c_p}{c_v} = 1.323$. Nach PETRINI (*Z. physik. Chem.* **16**, 97. *J. B.* **1895**, 27) ist $\frac{c_p}{c_v} = 1.333$. — β) *Atomwärme des Chlors.* — Bei $+33^0$ bis 0^0 5.72, bei 0^0 bis -21^0 5.62, bei -21^0 bis -77^0 6.345. PEBAL u. JAHN (*Wied. Ann.* [2] **27**, (1886) 584).

e) *Optisches Verhalten.* — *Atomrefraktion* = 10.05. ZECCHINI (*Gazz. chim. ital.* **22b**, 592; *J. B.* **1892**, 477); nach J. H. GLADSTONE (*Chem. N.* **55**, (1887) 300; *J. B.* **1887**, 340) 9.9, die *Atomdispersion* 0.50. – S. auch E. CONRADY (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 314), über Dispersionsäquivalent s. GLADSTONE (a. a. O.), über Molekularrefraktion (*Chem. N.* **67**, (1893) 94). — Über die Konstanz der Atomrefraktion bei den Halogenen s. BRÜHL (*Ber.* **13**, (1880) 1119; *Ann.* **203**, (1880) 1). — Nach HAGEN (*Wied. Ann.* **131**, (1867) 117) ist das *spezifische Brechungsvermögen* des Gases $\frac{n-1}{d} = 0.279$ bis 0.301, $\frac{n_\alpha - 1}{d} = 0.2758$, das Refraktionsäquivalent für die Wasserstofflinie α 9.79. S. auch BRÜHL (*Ann.* **203**, (1880) 1). — Der *Brechungsindex* (n) des Gases ist 1.000772. BLECKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284). S. auch CROULLEBOIS (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 136); DULONG (*Ann. Chim. Phys.* [2] **31**, (1826) 154); MASCART (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321). — Nach E. BUDDE (*Wied. Ann.* **144**, (1871) 213; *J. B.* **1871**, 180; **1873**, 164) erfährt Chlorgas durch Bestrahlung mit Licht von hoher Brechbarkeit eine stärkere Temperaturerhöhung und eine größere Ausdehnung als Luft. Diese Erwärmung läßt sich durch die von TYNDALL (*Wied. Ann.* **116**, (1862) 10) nachgewiesene große Absorptionsfähigkeit des Chlors für stärker brechbare Strahlen und die geringe für wenig brechbare Strahlen erklären. Die Annahme eines Zerfalls der Chlormoleküle in Atome ist nicht notwendig, wird aber von BUDDE für wahrscheinlich gehalten. In Übereinstimmung mit BUDDE fand A. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [5] **32**, (1891) 277; *J. B.* **1891**, 367), daß Chlorgas unter dem Einflusse der Belichtung eine von der Erwärmung unabhängige Ausdehnung erfährt. Die stärkste Ausdehnung wird durch die chemisch wirksamen brechbarsten Strahlen hervorgebracht. RICHARDSON konstruierte auf Grundlage dieser Tatsache ein Aktinometer. ROSCOE u. SCHORLEMMER (*Ausf. Lehrbuch* **1**, (1895) 187) konnten die Versuche BUDDES nicht bestätigen. S. auch DRAPER (*Phil. Mag.* **47**, (1857) 327) über die Veränderung des Cl durch Belichtung und BUNSEN u. ROSCOE (*Pogg.* **100**, (1857) 481). — (Vgl. auch bei B. von HCl, S. 75.) — Ein Teil der vom feuchten Cl aus Sonnenlicht absorbierten Energie wird als Wärme verbraucht, und dieses bewirkt den BUDDE-Effekt. Unter dem Einflusse des Lichtes reagiert Cl mit W.-Dampf, und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, wahrscheinlich nach der umkehrbaren Rk.: $2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$. Trockenes Cl zeigt den BUDDE-Effekt nicht. Die Temperatursteigerung, welche eintritt, wenn man unvollkommen getrocknetes Cl dem Sonnenlichte aussetzt, scheint also durch eine chemische Rk. zwischen Cl und Feuchtigkeit veranlaßt zu sein. Weder Cl_2O noch HOCl kürzt die Dauer der Induktionsperiode ab; diese Verbb. können also nicht intermediär an der Rk. teilnehmen. MELLOR (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 169, 170; *C.-B.* **1902** II, 324). Mit reinem Cl zeigt sich die von BUDDE beobachtete Erscheinung nicht. SHENSTONE (*J. Chem. Soc.* **71**, 471; *J. B.* **1897**, 344).

f) *Spektrum.* — Cl, welches man in eine Leuchtgas- oder Weingeistflamme leitet, färbt dieselbe grün, ebenso wirken Chlorverbb. nach Zusatz von konz. H_2SO_4 auf die Weingeistflamme und in schwächerem Grade auf die Lötrohrflamme. D. FORBES (*Phil. Mag.* [4] **11**, 65; *J. B.* **1865**, 302). — Im Spektrum eines Lichtstrahls, welcher durch eine zwei Meter lange Schicht Chlorgas hindurchgegangen ist, zeigen sich zahlreiche Absorptionslinien, verschieden an Stärke und Feinheit und ohne regelmäßige Gruppierung. Sie beginnen im grünlichen Teil des Spektrums hinter den dicken Linien b, sind sehr deutlich bei 1800 der KIRCHHOFF'schen Skala, erstrecken sich über F hinaus bis gegen 2110, im letzten Teile treten sie sehr zahlreich und in fast gleicher Entfernung voneinander auf. Das Sonnenspektrum bleibt mit allen seinen Linien bis zum Beginn des Blau, gegen 2210 hin sichtbar, darüber hinaus sind das Blau und Violett völlig absorbiert; also absorbiert das Cl den Teil des Spektrums, welcher am reichsten an chemischen Strahlen ist. MORREN (*Compt. rend.* **68**, (1869) 376; *Pogg.* **137**, 165). — Das Absorptionsspektrum des reinen Chlorgases, welches sich bis ins Violett erstreckt, ist vom roten Ende bis D kontinuierlich, von da bis ins Violett,

welches größtenteils absorbiert ist, erstreckt sich ein Bandenspektrum von ungleichmäßiger Verteilung und wechselnder Intensität. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 660). S. auch W. A. MILLER (*Phil. Mag.* [3] **27**, (1845) 81); ROBIQUET (*Compt. rend.* **49**, (1859) 606); CZECHOWICZ (*Ber.* **9**, (1876) 1598). — Das Emmissionsspektrum, erhalten beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das in einer GEISSLER'schen Röhre enthaltene verdünnte Gas, zeigt nach SALET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, (1873) 5) ein Band aus vier Linien von der beiläufigen Wellenlänge 6670, neun zum Teil auflösbare Linien und als letzte eine von der Wellenlänge 4130 (die Wellenlänge in $^1/_{10000000000}$ mm). S. auch SENIER u. LOW (*Chem. N.* **38**, (1878) 133); CHAUTARD (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1123); CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* **77**, (1878) II, 839). Nach J. CHAUTARD (a. a. O.) wird das Spektrallicht des Chlors lebhafter unter dem Einflusse eines starken Magneten, indem neue glänzende Liniengruppen auftreten. Das ultraviolette Absorptionsspektrum wurde von G. D. LIVEING u. J. DEWAR (*Chem. N.* **47**, (1883) 121; *J. B.* **1883**, 246) photographiert. In kleinen Mengen zeigt Cl ein einziges Band von N (3580) bis T (3020). Bei größeren Mengen verbreitet sich dies, am schnellsten nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums. Ferner wurde das ultrarote Spektrum von K. ANGSTRÖM u. W. PALMAER (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1893**, 389; *J. B.* **1893**, 298) untersucht. Das Cl besitzt einen schwachen Absorptionsstreifen mit Maximum der Absorption für die Wellenlänge 4.28 μ. — Von EDER u. VALENTA (*Denkschr. d. Akad. Wien*, **1899**, März) wurde das Emissionsspektrum mit Hilfe eines großen ROWLAND'schen Konkavgitters bei 10 bis 100 mm Druck untersucht. Bei 10 bis 20 mm ist die Helligkeit erheblich kleiner als bei 30 bis 40 mm. Charakteristisch sind die Linien $\lambda = 4132$ in Violett und $\lambda = 3860$ in Ultraviolett. — Nach LAIRD (*Astrophys. J.* **14**, (1901) 85, vgl. KAYSER, *Handb. d. Spektroskopie* **3**, (1905) 322) enthält das Spektrum zahllose Linien, die von 545 bis 480 reichen und an beiden Enden schwach sind. Das Spektrum sieht so aus, als bestehe es aus kannelierten Banden, die nach Rot abschattiert sind; Kanten und regelmäßige Liniengruppen sind nicht zu erkennen.

g) *Löslichkeit.* — Über die Löslichkeit des Chlor in W. s. bei Chlorwasser. — Nach W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 20; *J. B.* **1894**, 181) erwies sich CCl_4 als bestes Lösungsmittel für Cl; es nimmt davon 10% auf. Das *molekulare magnetische Drehungsvermögen* in dieser Lsg. betrug 4.344, die *Atomrotation* 2.172. Dieser Wert ist höher als der in organischen Chloriden gefundene (im Propylchlorid 1.733) und niedriger als der in verd. HCl-Lsgg. (4.154). — Nach ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1885) 379; *J. B.* **1885**, 379) beträgt die Löslichkeit des Cl in Chromoxychlorid bei 0° und 760 mm 0.70, bei —14° 1.24, bei —21° 2.31, bei —24° 3.00 Atome Cl. — Nach SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1880) 168) nimmt Sulfurylchlorid das 0.136 fache seines Gewichtes und das 71fache Vol. an Cl auf. — Cl löst sich in fl. Äthan. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **38**, (1905) 3837). — Durch Blutkohle wird es sehr stark absorbiert. H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **57**, 385; *C.-B.* **1907** I, 441).

h) *Elektrochemisches.* — Die Beweglichkeit des Chlorions in W. bei 18° ist nach KOHLRAUSCH (*Göttinger Nachr.* **1876**, 213) 65.44, nach DRUCKER (*Z. Elektrochem.* **13**, 81; *C.-B.* **1907** I, 1092), 65.2. S. auch W. C. DAMPIER WHETHAM (*Z. physik. Chem.* **19**, 172; *J. B.* **1896**, 109). — Über die Bildungswärme des Chlorions s. OSTWALD (*Grundriß der allgemeinen Chemie*, **1899**, 281). — Über das elektrische Leitvermögen von frisch hergestelltem Cl s. UHRIG (*Naturw. Rdsch.* **18**, 601; *C.-B.* **1904** I, 3. — Die Überführungszahlen des Cl (des HCl) in W., Äthylalkohol, Ae., Chloroform liegen nahe bei 0.21, für Methylalkohol, Glycerin und Amylalkohol um 0.24. CATTANEO (*Atti dei Linc.* [5] **6**, I, 279). — Nach SHENSTONE (*J. Chem. Soc.* **71**, 471; *J. B.* **1897**, 344; *C.-B.* **1897** I, 451) expandiert sich vollkommen trockenes Cl unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen nicht. — Über das Funkenpotential des Cl s. F. RITTER (*Wied. Ann.* [4] **14**, (1904) 118); über das Entladungspotential s. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **6**, (1900) 573, 581); über das Einzelpotential des Cl in verd. Lsgg. (0.1 bis 1—n) s. W. ROY MOTT (*Vortrag bei d. Generalversammlung d. Amerikan. Elektrochem. Ges. in Washington*, **1904**; *C.-B.* **1904** II, 936), nach welchem sich auf OSTWALDS Nullwert bezogen der Wert für Cl —2.00 ergibt. — Das Kathodengefälle in Cl an Pt ist 320 bis 340 Volt. G. BODE (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 618; *C.-B.* **1905** II, 1218). Vgl. auch W. MATHIES (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 729; *C.-B.* **1905** II, 1771). — W. BEETZ (*Wied. Ann.* [2] **5**, (1878) 1) bestimmte die elektromotorische Kraft der Kombinationen verschiedener fester Elemente gegenüber Chlor. Er fand für Zn Pd, Cl = 2.04, DANIELL. Nach D. MACALUSO (*Sächs. Ber.* **1873**, 306; *J. B.* **1874**, 126) ist die elektromotorische Kraft des Pt in einer Lsg. von HCl, worin sich eine sehr kleine Menge freies Chlor befindet, gegen reines Pt nicht konstant, sondern wächst mit der Zeit bis zu einem Maximum. Galvanisch erzeugtes Chlor gibt eine etwa 1.7 mal stärkere Polarisation als chemisch erzeugtes; beide verhalten sich ähnlich wie ozonisierter zu gewöhnlichem Sauerstoff. — S. auch NERNST (*Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906** II, 397). (Vgl. auch aktiviertes Chlor bei chem. Verhalten.)

i) *Verschiedenes.* — Das Verhältnis des Ausdehnungskoeffizienten des Cl (zwischen 356.9° und 440°) zu dem der Luft ist wie 1.009 : 1. Vgl auch LIEBEN (*Compt. rend.* **89**,

(1879) 353); SPERBER (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 374). — Die Zusammendrückbarkeit (in Millionstel des Volums bei 1 Megabar Druck zwischen 100 und 500 Megabars) von Cl ist 95. TH. W. RICHARDS (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 527). — Das Kapillaritätsäquivalent des Cl entspricht 7 H. R. SCHIFF (*Ann.* **223**, (1884) 47). Über den Reibungskoeffizienten s. O. E. MEYER u. F. SPRINGMÜHL (*Wied. Ann.* **143**, (1871) 14; **148**, (1873) 526); L. MEYER (*Wied. Ann.* [2] **16**, 394). — Nach G. JÄGER (*Monatsh.* **8**, (1887) 498) berechnet sich die Größe und relative Geschwindigkeit des Moleküls für Cl zu 96 im Vergleich zu Br (91), J (91), Fl (135). Vgl. auch O. E. MEYER (*Kinetische Gastheorie, Breslau,* **1899**). — Über den Diffusionskoeffizienten s. G. HÜFNER (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 134). Vgl. auch HOOD (*Phil. Mag.* [5] **17**, 352; *J. B.* **1884**, 137). — Nach FARADAY (*Wied. Ann.* **73**, (1848) 76) verhält sich Cl in atmosphärischer Luft diamagnetisch. — Die Halogene sind in reinem Zustande für die Röntgenstrahlen in hohem Grade durchlässig, ebenso die Halogenverbb. SEHRWALD (*Deutsche med. Wochenschr.* **22**, 477; *J. B.* **1897**, 234).

B. ***Flüssiges Chlor.*** — Klar, dunkel grünlichgelb (nach NIEMANN rein gelb), sehr fl. DUMAS (*Compt. rend.* **20**, (1845) 293). DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, (1845) 817). — Sdp. —33.6° bei 760 mm. REGNAULT (*J. B.* **1863**, 70). Sdp. —33.6, Siedekonstante in CCl_4 bzw. C_2Cl_6 = 16.5. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96). — Leitet nicht die Elektrizität. SOLLY (*Pogg.* **37**, (1836) 420). KEMP. — *Dichte.* — 1.33 DUMAS. $D.^{14}$ 1.33 BLECKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284). $D.^{-33.6}$ 1.5071 DRUGMAN u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **77**, 1228; *C.-B.* **1900** II, 1145).

Dichte des fl. Chlors nach KNIETSCH (*Ann.* **259**, (1890) 100):

Temp. °	Spez. Gew.	Temp. °	Spez. Gew.
—80	1.6602	26.37	1.3930
—33.6	1.5560	27.63	1.3891
—9.5	1.4931	30.90	1.3786
±0	1.4689	36.20	1.3621
+5.25	1.4541	40.00	1.3490
7.73	1.4481	51.3	1.3160
9.70	1.4434	55.5	1.3000
11.10	1.4359	63	1.274
13.85	1.4314	67	1.258
14.50	1.4278	69	1.250
19.00	1.4156	77	1.216
21.80	1.4065		

Für die Berechnung der Werte der D. des fl. Chlors wurde folgende Formel abgeleitet: $y = 1.6583346 - 0.002003753\,x - 0.0000045596743.x^2$ dabei ist $x = t + 80$. Der mittlere Beobachtungsfehler ist ±0.00148. — A. LANGE (*Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 683) bestimmte ebenfalls die spez. Gewichte des fl. Chlors; die aus den gefundenen Zahlen berechneten Werte für Temperaturunterschiede von 5° zwischen —50° und +50° zeigen gute Übereinstimmung mit den Zahlen von KNIETSCH.

Dichte, Volumänderung und mittlerer Ausdehnungskoeffizient nach LANGE.

Temp.°	spez. Gew.	Volumenänderung $v_0=1$	mittlerer Ausdehnungskoeffizient	Temp.°	spez. Gew.	Volumenänderung $v^0=1$	mittlerer Ausdehnungskoeffizient
—50	1.5950	0.9207					
—45	1.5829	0.9277	0.00151	30	1.3799	1.0642	0.00226
—40	1.5709	0.9348	0.00153	35	1.3640	1.0766	0.00234
—35	1.5589	0.9420	0.00155	40	1.3477	1.0896	0.00242
—30	1.5468	0.9494	0.00158	45	1.3311	1.1032	0.00250
—25	1.5342	0.9572	0.00162	50	1.3141	1.1175	0.00259
—20	1.5216	0.9651	0.00165	55	1.2967	1.1325	0.00268
—15	1.5088	0.9733	0.00169	60	1.2789	1.1482	0.00278
—10	1.4957	0.9818	0.00175	65	1.2607	1.1648	0.00289
—5	1.4823	0.9907	0.00181	70	1.2421	1.1823	0.00301
0	1.4685	1.0000	0.00187	75	1.2228	1.2009	0.00314
5	1.4545	1.0096	0.00192	80	1.2028	1.2209	0.00333
10	1.4402	1.0196	0.00199	85	1.1821	1.2423	0.00351
15	1.4257	1.0300	0.00205	90	1.1602	1.2657	0.00376
20	1.4108	1.0409	0.00212	95	1.1374	1.2911	0.00402
25	1.3955	1.0523	0.00219	100	1.1134	1.3189	0.00430

Der *Ausdehnungskoeffizient* des fl. Chlors steigt zwar stetig, aber langsam. Bei 90° wird die Ausdehnung des fl. Chlors so groß wie die der Gase. LANGE. — Der mittlere Ausdehnungskoeffizient ist für —80° bis —33.6° 0.001409, für —30° bis ±0° 0.001793, für +50 bis 60° 0.002690, für +70° bis +80° 0.003460. KNIETSCH.

Spez. Volumen 0.6635, *Mol.-Volumen* 47.04. DRUGMANN u. RAMSAY. — *Kritische Temperatur:* nach KNIETSCH 146°, nach LADENBURG (*Ber.* **11**, (1878) 821) 148°, nach J. DEWAR (*Chem. N.* **51**, (1885), 27; *J. B.* **1885**, 61) bei 141° (T), der *kritische Druck* beträgt 83.9 Atm. (P); $\frac{T}{P} = 5.0$. — *Erstarrungspunkt.* — Das fl. Cl gefriert nicht bei —90°. DUMAS, DONNY u. MARESKA. Nach K. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **5**, (1884) 127; *J. B.* **1884**, 179; **1895**, 38) entsteht bei —102° eine orangegelbe Fl., in welcher sich gelbe Kristalle ausscheiden. Der Erstarrungspunkt liegt bei —102°. — Das fl. Chlor verwandelt sich beim Öffnen des Gefäßes augenblicklich in Gas, bis auf einen Teil, welcher wegen starker, wohl mehr als —40° betragender Abkühlung eine Zeitlang fl. bleibt. FARADAY. — *Zusammendrückbarkeitskoeffizient* für fl. Chlor: bei 35.4° 0.000225, bei 64.9° 0.000366, bei 91.4° 0.000637. LANGE. — Über die *Verdampfungswärme* s. KNIETSCH (a. a. O.) — *Spez. Wärme* zwischen 0 und 24° 0.2262. KNIETSCH. (LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin* **1905**, S. 383).

Optisches. — Fl. Cl bricht das Licht etwas schwächer als Wasser. FARADAY. — Der *Brechungsindex* ist 1.367, BLECKRODE; 1.385, DECHANT. — Das *Absorptionsspektrum* des fl. Chlors zeigt keine charakteristischen Streifungen; es werden nur die blauen und violetten Strahlen vollständig ausgelöscht, während Rot, Orange, Gelb und Grün unverändert bleiben. Für das Auge erscheint die Farbe in dickeren Schichten als gelb mit einem Stich ins Orange. KNIETSCH.

Dampfspannungen des fl. Chlors unterhalb seines Siedepunktes nach KNIETSCH (*Ann.* **259**, (1890) 100):

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
—34.4°	710 mm Hg	—43°	490 mm Hg	—54°	305 mm	—73°	100 mm
—34.9°	720 „ „	—43.5°	475 „ „	—58°	236 „	—75°	90 „
—37°	628 „ „	—44°	470 „ „	—58.5°	232 „	—76°	82 „
—38°	632 „ „	—44.2°	459 „ „	—60°	217 „	—77°	80 „
—38°	610 „ „	—44.8°	461 „ „	—61°	198 „	—80°	62.5 „
—40°	544 „ „	—45°	442 „ „	—65°	160 „	—83°	50 „
—41°	545 „ „	—46°	424 „ „	—65°	155 „	—85°	45 „
—41°	528 „ „	—47°	402 „ „	—66°	155 „	—87°	40 „
—42.5°	498 „ „	—49.5°	365 „ „	—66.5°	147 „	—88°	37.5 „

Die Temp. des fl. Chlors nahe an seinem Sdp. ist schwieriger konstant zu erhalten, als weiter von diesem entfernt.

Druck des fl. Chlors nach KNIETSCH:

bei ° Celsius	Atm. absol. Druck	bei ° Celsius	Atm. absol. Druck
—33.6	1	40	11.50
—9.5	2.662	50	14.7
±0	3.660	60	18.6
+9.62	4.885	70	23.0
+13.12	5.433	80	28.4
+20.85	6.791	90	34.5
+21.67	6.960	100	41.7
+29.70	8.652	110	50.8
+33.16	9.470	120	60.4
+38.72	10.889	130	71.6
		146	93.5

Der Druck bei 146° von 93.5 Atm. stellt den Druck beim kritischen Punkte dar. Die Drucke über 100° sind wahrscheinlich mit einem kleinen Fehler behaftet, weil bei diesen Tempp. das Chlor unter dem Einflusse des Eisens mit dem H der H_2SO_4 geringe Mengen HCl entwickelt, wodurch die Drucke etwas zu hoch gefunden werden. Durch Einzeichnung

der gefundenen Werte in ein Koordinatensystem wurde eine durchwegs regelmäßig verlaufende Kurve erhalten, welche bei —100° die X-Achse nahezu erreichte, nach der Seite der höheren Tempp. aber stark ansteigt. Es werden auch Formeln für die Berechnung der Werte des Dampfdrucks oberhalb der Siedetemperatur angegeben. KNIETSCH.

Über die *Dielektrizitätskonstante* s. F. LINDE (*Wied. Ann.*) **56**, (1895) 546): EVERSHEIM (*Ann. Phys.* **13**, (1904) 492); COOLIDGE (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 125; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin,* **1905**, 772.

C. *Festes Chlor.* — Gelbe kristallinische Masse. Erstarrungspunkt —102°.

V. Chemisches Verhalten. A. *Gasförmiges Chlor.* 1. *Gegen H, O und N.* — Verbindet sich direkt mit allen anderen Elementen außer mit O und N. Nach HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **98**, (1884) 273) bildet sich aber eine Verb. $N_2Cl_2O_{13}$ durch Einw. der elektrischen Entladung ohne Funken (Effluvium) auf ein Gemisch von O und Cl, dem eine Spur N beigemengt ist. — Nach denselben Autoren (*Compt. rend.* **91**, (1880) 762) reicht eine kleine Menge Cl hin, um die B. von Ozon ganz zu verhindern. — Chlor ist nicht brennbar. Es vereinigt sich im Lichte mit Wasserstoff. Letzterer verbrennt im Chlorgas mit bläulicher Flamme unter HCl-B., ebenso auch Cl im H. (Über die Einw. des Chlor auf H s. auch bei HCl, S. 75, über das Verhalten gegen W. s. S. 66. Auf dem Bestreben des Cl, sich mit dem H zu verbinden, beruht die Fähigkeit desselben, anderen Verbb., wie H_2O und organischen Substanzen wie C_2H_2 usw., Wasserstoff zu entziehen. (Vgl. unter 8, S. 64.)

2. *Gegen die anderen Halogene.* — Über die Einw. des Cl auf die anderen Halogene und ihre Verbb. s. bei den einzelnen Verbb. (Vgl. S. 9.)

3. *Gegen P, As, Sb usw.* — P, As, Sb vereinigen sich mit Cl unter Feuererscheinung. — Über die Einw. von Cl auf P_2O_3 s. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019).

4. *Gegen Kohlenstoff, Kohle, CO, CO_2.* — Über die direkte Vereinigung von Cl mit Kohlenstoff haben HÄUSSERMANN (*Z. Elektrochem.* 8, 203; *C.-B.* **1902** I, 1087); R. LORENZ (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 313; *Ann.* **247**, (1888) 226; *Z. Elektrochem.* 8, (1902) 203); W. v. BOLTON (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 165; **9**, (1903) 209) Untersuchungen durchgeführt. — Bei der B. des Lichtbogens in einer Chloratmosphäre entsteht Perchloräthan. Läßt man den Flammenbogen sich in einem kleinen Gefäße bilden und leitet die gebildete Chlorkohlenstoffverb. oft und schnell durch den Flammenbogen, so entsteht Hexachlorbenzol. Die B. der Verb. scheint nur an der positiven Kohle stattzufinden. v. BOLTON. — Gelegentlich der Prüfung der Chlormethode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl beobachtete LORENZ bei fortgesetztem Glühen im Cl-Strom eine Abnahme des Kohlenstoffs. Diese Beobachtung führte ihn zu der Annahme, daß der in dem Eisen vorhandene Kohlenstoff sich mit dem Cl vereinigen könne. — Nach MELSENS (*Compt. rend.* **76**, (1873) 92) werden beim Darüberleiten von getrocknetem Wasserstoffgas über mit Cl gesättigter poröser Kohle auch bei völliger Dunkelheit beträchtliche Mengen von HCl gebildet. Bei Anwendung von 50 g Kohle trat dabei eine Abkühlung auf —20° ein. Gießt man auf mit Cl gesättigte Kohle W., so wird dieses rasch unter B. von HCl und CO_2 zersetzt. — Nach BERTHELOT u. GUNTZ (*Compt. rend.* **99**, (1884) 7; *Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, 138; *J. B.* **1886**, 206) beträgt die Absorptionswärme eines Mol. Chlors durch Kohle 13570 cal. Die von MELSENS beobachtete Temperaturerniedrigung erklärt sich durch die gleichzeitig mit dem unter Wärmeentwicklung verlaufenden chemischen Prozesse stattfindende Wärmebindung bei der Verdampfung des auf der Kohle kondensierten Chlors. Über das Verhalten von Zuckerkohle, Lampenruß, Gaskohle, Graphit und Diamant beim Glühen im Chlorstrome s. MIXTER (*Am.*

J. sci. (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 363). Nach diesen Untersuchungen wird Cl von Kohlenarten, welche H gebunden enthalten, nicht durch Oberflächenanziehung festgehalten, sondern an Stelle von Wasserstoff gebunden. — CO_2 wird nach Lucion (*Chem. Ztg.* **4**, (1889) 32) durch Cl nicht unter B. von $COCl_2$ zersetzt. — Über die Einw. von Cl und Wasserdampf auf glühende Kohle s. R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 74); A. Naumann u. F. G. Mudford (*Ber.* **30**, (1897) 347); über die Vereinigung von CO mit Cl unter dem Einfluß des Lichtes s. Dixon u. Harden (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1903) 191; *C.-B.* **1903** I, 7; *Chem. N.* **70**, 58; *J. B.* **1894**, 492); v. Recklingshausen (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 491).

5. *Gegen Metalle.* — Vgl. auch bei „Chloride, Bildung u. Darst.". Vollkommen trockenes Cl wirkt nach Wanklyn (*Chem. N.* **20**, (1869) 271) auf Na nicht ein, nach R. Cowper (*J. Chem. Soc.* **43**, 153; *J. B.* **1883**, 279) auch nicht auf unechtes Blattgold, welches, wenn man es gut getrocknet mit ebenfalls sorgfältig getrocknetem Cl zusammenbringt, auch nach Monaten unverändert bleibt; setzt man jedoch einen Tropfen W. zu, so tritt die Rk. sofort ein. Ebenso wirkungslos ist trockenes Cl gegen Zinkfolie und Mg; Ag wird nur langsam angegriffen, Bi nur oberflächlich, Sn in Form von Stanniol dagegen rasch und unter Wärmeentw. — Um Cl von den letzten Spuren W. zu befreien, empfiehlt Cowper das Überleiten desselben über Zinkfeile. S. auch H. Gautier u. G. Charpy (*Compt. rend.* **113**, (1891) 597). — Nach Kreusler (*Ber.* **24**, (1891) 3947) konnte ein Messingdraht in trockenem Cl nicht verbrannt werden, wohl aber bei Zusatz eines Tropfen W. — Nach Shenstone (*J. Chem. Soc.* **71**, 471; *J. B.* **1897**, 344; *C.-B.* **1897** I, 451) trat bei Berührung von Hg mit trockenem Cl momentan Verb. des Metalls mit dem Cl ein. — Bei Temp. von 90° und darüber wirkt das Cl auf Fe nicht ein; der Angriff dürfte durch einen minimalen Wassergehalt bedingt sein. Lange (*Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 683). — Über die Einw. von Cl auf Au: G. Krüss u. Schmidt (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 421). — Pt ist viel unedler als Cl, so daß es durch dieses rasch aufgelöst werden sollte. Dies ist tatsächlich jedoch nicht der Fall, das Pt ist also in Cl passiv. Die Ursache dieser Passivität kann nur die B. einer schützenden Verb. mit O oder mit Cl sein. Haber u. Patterson (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 356).

6. *Gegen $AgNO_3$.* — Bei der Einw. von Cl auf $AgNO_3$ entsteht neben AgCl Chlorsäure. J. B. Senderens (*Compt. rend.* **104**, (1887) 75). — Leitet man HCl-freies Cl in $AgNO_3$-Lsg., so wird AgCl gefällt, während die entsprechende Menge O frei wird. Moissan (*Das Fluor und seine Verbindungen, Berlin* **1900**, S. 133). — Vgl. Rose (*Handb.* **1**, (1867) 704).

7. *Gegen Oxyde, Halogenide usw.* — Über die Einw. von Cl auf Metalloxyde s. unter „Chloride, B. und Darst.". — Über die gegenseitige Verdrängung des O, Cl, Br und J aus ihren Verbb. mit Metallen, Metalloiden und dem Wasserstoff s. Berthelot (*Compt. rend.* **86**, (1878) 628, 787, 859, 920; **87**, 575, 667; *Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 101; *Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 343; *J. B.* **1883**, 163). Die Austreibung eines Elementes durch das andere regelt sich nach Berthelot nach dem Prinzipe der größten Wärmetönung. Ist die Bildungswärme des Oxyds größer als die des Chlorids, so erfolgt die Umwandlung des Chlorids in Oxyd. S. diesbezüglich Näheres bei Brom und Jod. S. auch P. Lassarew (*Ber.* **23**, (1890) 546).

8. *Gegen organische Substanzen.* — Vgl. auch bei 1) und 4). — Bei der Verpuffung eines Gemenges von Cl, O und einem Kohlenwasserstoff (Methan, Äthan, Propan, Butan, Acetylen) verbrennt erst dann O mit dem H, wenn die vorhandene Menge Cl nicht hinreicht zur Verbindung mit der in dem Kohlenwasserstoff enthaltenen Menge H zu HCl.

Wird ein Kohlenwasserstoff, welcher nur im Lichte von Cl angegriffen wird, mit überschüssigem O und überschüssigem Cl im Dunkeln zusammengebracht und die Mischung durch den Funken entzündet, so verbrennt glatt aller Kohlenstoff zu CO_2 und aller H zu HCl. (Vgl. bei HCl, S. 77.) G. Schlegel (*Ann.* **226**, (1884) 133). — Die Homologen des Äthans, das Acetylen und CO verhalten sich gegen Cl wie H, d. h. sie verbinden sich mit demselben nur unter Einw. des Lichtes, und zwar dann, wenn sie gemischt demselben ausgesetzt werden. Dagegen vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Cl auch ohne jegliche Mitwirkung des Lichtes. Römer (*Ann.* **233**, (1886) 172). — Über die Einw. von Cl auf Acetylen speziell bei der Reinigung des Acetylens durch Chlorkalk, vgl. auch H. Ditz (*D. R.-P.* 162324 (1903)). — Über die Einw. von Cl bei —15° auf Äthylalkohol s. Sarles (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 1038; *J. B.* **1899**, 401). — Einen Vorlesungsversuch zur Demonstration der Verzögerung der Brennbarkeit des Chlorgases im Ätherdampfe beschreibt H. Rupe (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 86). — Über einen eigenartigen Vorschlag zur Geruchlosmachung (?) des Cl (?) mittels Lavendelöl s. C. Formenti (*Boll. Chim. Farm.* **41**, 336; *C.-B.* **1902** II, 69). — Ein Wachslicht brennt im Chlorgase mit stark rußender Flamme, die bei Luftzutritt erlischt; mit glimmendem Dochte in das Chlorgas gebracht, entflammt es wieder, Trevelyan (*Phil. Mag. J.* **3**, 72); ein brennendes Holz brennt kurze Zeit mit sehr schwacher Flamme fort. — Zerstört in feuchtem Zustande die Pflanzenfarben, Lackmus. ohne dasselbe zuvor zu röten; das trockene Gas wirkt nicht auf trocknes Lackmuspapier. Kemp. Ganz trockene Pflanzenfarben werden im trockenen Chlorgase bei Lichtabschluß nur sehr langsam, im Lichte rascher entfärbt. G. Wilson (*Répert. Chim. appl.* **1**, 465; *J. B.* **1859**, 34). Zerstört organische Gerüche und Ansteckungsstoffe. — Die bleichende Wirkung des Chlors beruht auf einer eintretenden Oxydation, die nur bei Ggw. von W. erfolgt, und zwar nach Popper (*Ann.* **227**, (1885) 167) durch die primäre B. von $HClO_3$ und HOCl nach: $3Cl_2 + 3H_2O = 5HCl + HClO_3$ oder $3Cl_2 + 3H_2O = 3HCl + 3HOCl$. Nach dieser Anschauung wären bei der Oxydation durch feuchtes Chlor die eigentlich wirksamen Verbb. $HClO_3$ und HCl. Wahrscheinlich wirkt hierbei auch nasz. Sauerstoff, der vielleicht nach der Rk. $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$ entsteht. Popper. [Vielleicht kommt bei der Chlorbleiche speziell von Fasermaterialien (event. auch bei der Rasenbleiche) auch der Umstand in Betracht, daß der nasz. O durch die Oberflächenkondensation der Faser in eine Phase höherer Konz. kommt und dann energischer oxydierend wirkt; auch die B. eines Celluloseperoxyds — vgl. Cross u. Bevan (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1280), H. Ditz (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 833, 844, 857) — könnte hierbei eine Rolle spielen. H. Ditz.] (Vgl. auch Hypochlorite, Chem. Verhalten 4.)

9. *Elektrisch aktiviertes Chlor.* — Bei der Einw. der stillen elektrischen Entladung einer Rhumkorff'schen Spirale auf Chlorgas konnte Vernon (*Chem. N.* **63**, (1891) 67; *J. B.* **1891**, 304) keine Volumänderung des Gases bemerken, also auch keine B. komplexer Moleküle nachweisen. Vgl. auch Shenstone (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 471). — Über die Einw. von Teslaschwingungen auf Cl s. Kellner (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 500). — Nach F. Russ (*Ber.* **38**, (1905) 1310) wird Benzol durch Cl, durch welches stille elektrische Ladungen hindurchgegangen sind, partiell chloriert, während gewöhnliches trockenes Cl nur sehr wenig auf Benzol einwirkt. Der Gehalt an aktiviertem Chlor wird zu 1.8% berechnet. Ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt, etwas ultraviolettes Licht und Entladung sind die notwendigen Faktoren der stärkeren Aktivierung. Es bleibt unentschieden, ob das aktivierte Chlor eine neue Modifikation darstellt, oder ob die Aktivität auf der B. von Zwischenkörpern beruht. Letzteres ist wahrscheinlicher. S. auch G. W. A. Foster (*Ber.* **38**, (1905) 1525); B. Margulies & Co. (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 961); Paramore (*Americ. Pat.* 786595). — Über Eigenschaftsänderungen des Cl bei gewissen Abweichungen in der Darst. s. R. Fabinyi (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 63; *C.-B.* **1906** I, 636). — Um das Cl für Bleichzwecke reaktionsfähiger zu machen, setzt C. Kellner (*D. R.-P.* 69780 (1892); *J. B.* **1893**, 299) dasselbe dunklen elektrischen Entladungen aus. Nach Sinding-Larsen (*D. R.-P.* 99767 (1898); *J. B.* **1898**, 376) ist das elektrolytisch hergestellte Cl aktiver als das gewöhnliche und kann nicht direkt zur Chlorkalkdarst. verwendet werden, da bei der Einw. auf $Ca(OH)_2$ Sauerstoff unter B. von $CaCl_2$ entwickelt wird. Diese Aktivität wird dem Chlor durch Erhitzen auf 700 bis 800° genommen. Nach Ferchland (*Z. Elektrochem.* **13**, 114; *C.-B.* **1906** II, 1157) ist elektrolytisches Cl mit dem gewöhnlichen Cl identisch. Die physikalischen Eigenschaften sind mit den des gewöhnlichen Cl übereinstimmend. Nach Beadle, Cross u. Bevan, sowie nach Pictet entspricht die Bleichwirkung von fünf Pfund

aktivem Cl, wie sie aus Chlorkalklsgg. gewonnen wurden, der Bleichwirkung von drei Pfund elektrolytischem Cl, KLEIN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) Rep. 459) nimmt gemäß anderen Autoren, z. B. HÄUSSERMANN nur das Verhältnis 30 : 35 an. S. auch DUCKWORTH (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 264). — Wird Chlorgas der Wirkung eines durch Elektrizität glühend gemachten Platindrahtes ausgesetzt, so entsteht nach HODKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, 187, 223; *J. B.* **1888**, 660) an den Gefäßwänden ein gelber Niederschlag von $PtCl_2$, während an dem Draht selbst sich glänzende Kristalle von metallischem Pt absetzen. Es wurden auch Versuche mit anderen Gasen, wie Br- u. J-Dampf, HCl, HBr, CCl_4 durchgeführt. S. hierüber im Original. — Vgl. auch bei Physik. Eigenschaften des Chlors, Elektrochemisches, S. 60.

10. *Photochemisch aktives Cl.* — Vgl. S. 59 Optisches Verhalten. — Vgl. auch S. 76 bei HCl.

B. Flüssiges Chlor. — Fl. Chlor bleicht trockenes Lackmuspapier. KEMP. — Wirkt auf P und Sb nicht ein, SCHRÖTTER (*Compt. rend.* **20**, (1845) 193), und kann über Sb auch destilliert werden. DUMAS (*Compt. rend.* **20**, (1845) 193). Nach letzterem vereinigt sich aber P selbst mit stark gekühltem fl. Chlor unter Explosion. — As, S, J und Br verbinden sich noch bei —90° mit Chlor; s. auch DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, (1845) 817). — S reagiert mit dem fl. Cl erst in der Nähe des Sdp., Se und Te bilden zuerst die Chloride MCl_2, weiterhin die Chloride MCl_4. J wird von überschüssigem fl. Cl in gelbes JCl_3 (swl. in fl. Cl) verwandelt, Br reagiert unter B. von BrCl, welches unter weiterer Cl-Aufnahme wahrscheinlich in $BrCl_3$ übergeht. SO_2 vereinigt sich mit fl. Cl zu SO_2Cl_2. V. THOMAS u. P. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906** II, 848). — Reagiert mit J, rotem P, As, Sb, Sn, Bi, Al, PCl_3, SbJ_3, $SnCl_2$, Se_2Cl_2 zum Teil heftig, vermag aber nur wenig zu lösen. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96). — K und Na behalten in fl. Chlor bei —80° ihren metallischen Glanz. Auch Mg wird nach GAUTIER u. CHARPY (*Compt. rend.* **113**, (1891) 597) nicht angegriffen, während Al sich in fl. Chlor bei $-20°$ entzündet; bei der Siedetemperatur des fl. Chlors bleibt auch Al unverändert. — As bildet mit fl. Cl beim Sdp. desselben unter Lichterscheinung $AsCl_3$, Au wird langsam angegriffen unter B. von $AuCl_3$. $PbCl_2$, $MnCl_2$, $KMnO_4$, Sb und Bi werden auch beim Sdp. des Cl nicht angegriffen. Mit CS_2 mischt sich fl. Cl ohne in Rk. zu treten. THOMAS u. DUPUIS. — Über die Einw. von fl. Cl auf Metalle und Legierungen s. auch S. 57 bei III. B. d).

VI. Chlor und Wasser. — *Übersicht:* A. *Wässeriges Chlor. Chlorwasser.* 1. Bildung, S. 66. — 2. Darstellung, S. 66. — 3. Physikalische Eigenschaften, S. 67. — 4. Die Hydrolyse des Chlors, S. 68. — 5. Die photochemische Zersetzung von Chlorwasser, S. 69. — 6. Sonstige Zersetzungen des Chlorwassers, S. 70. — B. *Chlorhydrat*, S. 70.

A. Wässeriges Chlor. Chlorwasser. 1. *Bildung.* — W. absorbiert Chlorgas am reichlichsten bei 10°, SCHÖNFELD, bei 8° bis 10°, GAY-LUSSAC, bei 9° bis 10°, PELOUZE, von 9° bis zu 0° nimmt die Löslichkeit ab, weil sich das Cl noch im Zustande des Hydrats befindet; bei 100° ist die Löslichkeit = 0. GAY-LUSSAC.

2. *Darstellung.* — Chlorwasser wird durch Einleiten von möglichst luftfreiem Cl in W. dargestellt. Da das W. bei 10° die größte Menge Cl löst, wendet man vorteilhaft W. von dieser Temp. an. Zweckmäßig verwendet man eine Anzahl miteinander verbundener, mit W. beschickter Flaschen oder man leitet das Cl in den Bauch einer mit W. gefüllten Retorte, deren Hals nach oben gerichtet ist und mit dem Chlorentwickler verbunden ist, bis das W. aus der Retorte auszutreten beginnen will. S. auch die von MOHR (*Kommentar zur preuß. Pharmak.* **2**, (1850) 101) angegebene Arbeitsweise. — Einen App. zur geruchlosen Darst. von Chlorwasser hat J. HERTEL (*Russ. Zeitschr. Pharm.* **22**, 689; *J. B.* **1883**, 1659) angegeben. —

Nach G. GRIGGI (*Pharm. C.-H.* **38**, 131; *J. B.* **1897**, 480) läßt man zwecks Darst. von Chorwasser $CaCl_2$ und PbO_2 auf Oxalsäure bei Ggw. von W. einwirken nach: $2H_2C_2O_4 + PbO_2 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + PbC_2O_4 + 2H_2O + Cl_2$.

3. *Physikalische Eigenschaften.* — Gesättigtes Chlorwasser ist grüngelb, zeigt den Geruch des Chlors und schmeckt herbe, nicht sauer. Es gefriert bei etwa 0° und zerfällt dabei nach FARADAY in Chlorhydrat (vgl. S. 71 bei B), und in chlorfreies Eis; auch die über dem Chlorhydrat stehende fl. Mutterlauge ist nach PELOUZE sehr blaß. — Die bei 6° gesättigte wss. Lsg. zeigt D. 1.003. BERTHOLLET.

1 Vol. Wasser absorbiert Vol. Chlor von 0° und 760 mm.
Nach SCHÖNFELD (*Ann.* **93**, (1855) 26; **95**, 8).

10°	2.5852	18°	2.2405	26°	1.9099	34°	1.5934
11	2.5413	19	2.1984	27	1.8695	35	1.5550
12	2.4977	20	2,1565	28	1.8295	36	1.5166
13	2.4543	21	2.1148	29	1.7895	37	1.4785
14	2.4111	22	2.0734	30	1.7499	38	1.4406
15	2.3681	23	2.0322	31	1.7104	39	1.4029
16	2.3253	24	1.9912	32	1.6712	40	1.3655
17	2.2828	25	1.9504	33	1.6322		

Absorptionskoeffizient zwischen 11° und 41.5° = $3.0361 - 0.046196t + 0.0001107t^2$. SCHÖNFELD. Mit H oder CO_2 gemischtes Cl wird zwischen 13 und 38° reichlicher vom W. absorbiert, als seinem Partialdrucke entspricht. ROSCOE (*Ann.* **95**, 357; *J. B.* **1855**, 284). Über die Löslichkeit des Cl in W. s. ferner GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, 124); PELOUZE (*das.* **7**, 188); RIEGEL u. WALZ (*Jahrb. prakt. Pharm.* **9**, *Berz. J. B.* **25**, (1846) 72). — Mit KCl gesättigtes W. nimmt bei 15° 1/3 weniger Cl auf als reines. DETTMER (*Ann.* **38**, (1841) 35). Nach GOODWIN (*Ber.* **15**, (1882) 3039) vergrößern LiCl und HCl die Löslichkeit des Cl in W. — Eine gesättigte NaCl-Lsg. löst bei 14.5°, 29.0°, 60.0°, 82.0° — 0.3607 resp. 0.3125, 0.1332 und 0.0586 Vol. Chlor. (Reduziert auf 0° und 760 mm.) Bei längerem Einleiten reagiert ein Teil des Cl mit dem W. unter B. von HCl und HOCl, so daß die scheinbare Löslichkeit zunimmt. CH. A. KOHN u. F. O'BRIEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 1100; *J. B.* **1898**, 377).

Löslichkeitskoeffizienten des Chlors für NaCl-Lsgg. nach KUMPF (*Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1882) 276):

NaCl-Gehalt 9.97%

Temperatur	7.9°	11.9°	15.4°	18.8°	22.6°
Lösl.-Koeff.	1.8115	1.5879	1.3684	1.2785	1.0081

NaCl-Gehalt 16.01%

Temperatur	6°	11.6°	16.4°	21.4°	26.9°
Lösl.-Koeff.	1.5866	1.2227	1.0121	0.8732	0.7017

NaCl-Gehalt 19.66%

Temperatur	0°	9.2°	9.3°	14.8°	15.4°	20.4°	21.9
Lösl.-Koeff.	1.6978	1.2145	1.2068	0.9740	0.9511	0.7758	0.7385

Nach KUMPF trat eine B. von Chloroxyverbb., welche nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 313) stattfinden sollte, nicht ein. Nach letzterem ist die Löslichkeit des Cl in konz. Lsgg. der Chloride geringer als in reinem W. Bei Sättigung in einer Chloratmosphäre von gewöhnlichem Druck gegen 12° löst 1 Liter W. sofort 4 g Chlor, bei sehr langer Einw. wurden 6 g Cl erhalten. Diese Schwankungen werden auf die B. von Sauerstoffsäuren des Chlors unter gleichzeitiger Zers. des W. zurückgeführt. 1 Liter einer gesättigten wss. HCl-Lsg. löst 7.3 g Cl. Die dabei beobachtete Wärmeentw. weist nach BERTHELOT auf die B. eines Wasserstofftrichlorids, HCl_3, hin. S. auch THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 710). Die Lösungswärme von Cl in W. ist nach T. J. BAKER (*Proc. Roy. Soc.* **68**, 9; *C.-B.* **1901** I, 770) 4970 cal., nach THOMSEN (korr.) 4870 cal. — Nach ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **3**, 29, 59, 73, 84; *J. B.* **1884**, 314) enthält die Lsg. des Cl in W.

(unter 760 mm Druck) bei 0° 1.44%, bei 6° 1.07%, bei 9° 0.95%, bei 12° 0.87% Cl. Der Gefrierpunkt einer Lsg. von 0.39 T. Cl in 100 T. W. ist —0.19. Über die Löslichkeit von Cl in W. s. auch WINKLER, LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin* **1905**, S. 600). — Nach WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 349) ist der Absorptionskoeffizient des Cl $\alpha = a\,(1 - \frac{b}{a}\,T + \frac{c}{a}\,T^2)$ und $a = 3.0361$, $b = 46197.10^{-6}$, $c = 1107.10^{-7}$. S. auch BUNSEN (*Ann.* **93**, (1855) 1). — Über die Diffusion von Cl in wss. Lsg. s. EULER (*Wied. Ann.* **63**, (1897) 273).

4. *Die Hydrolyse des Chlors.* — Nach JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 613) ist die Hydrolyse des Chlors unter dem Einflusse von W. in HCl und HOCl eine umkehrbare Rk. und wächst mit der Temp. Die früheren Beobachtungen von SCHÖNBEIN (*Pogg.* **72**, (1847) 450), MILLON (*Compt. rend.* **28**, (1849) 42), BALARD (*Ann. Chim. Phys*, [2] **57**, (1834) 225) deuten darauf hin, daß eine derartige Umwandlung des Cl sich hauptsächlich unter dem Einflusse von Licht vollzieht. JAKOWKIN zeigt, daß einige Rkk., die als Beweis der Hydrolyse des Cl angeführt wurden, auch einer bei völligem Abschlusse von Licht bereiteten Chlorlsg. eigen sind. Am meisten beweisend für die Hydrolyse des Cl sind die physiko-chemischen Methoden. Die früheren Versuche JAKOWKINS über die Verteilung des Cl zwischen W. und CCl_4 (vgl. bei Chlorhydrat) bestätigten die Beobachtung von ROSCOE (*Ann.* **95**, (1855) 357), daß die Absorption von Cl durch W. von dem Gesetze von HENRY abweicht, indem nämlich bei der Verdünnung des Cl in seiner gasförmigen Phase durch irgendein indifferentes Gas (H oder CO_2) sein Absorptionskoeffizient sich vergrößert. ROSCOE erklärte seine Beobachtungen durch eine besondere Anziehung zwischen den Molekülen von Chlor und W., während nach JAKOWKIN die Ursache der Abweichungen die Hydrolyse bildet. — Die Hydrolyse ist von einer Wärmeabsorption begleitet. Bei einer Temp. gegen 90° können die Prodd. der Hydrolyse von Cl, — HCl und HOCl — voneinander getrennt werden. Der Wärmeeffekt der Chlorhydrolyse nimmt mit steigender Temp. ab und muß zwischen 75° und 95° gleich Null sein. Den von KUMPF und GOODWIN beobachteten Einfluß von Chloriden auf die Absorption des Cl durch W. erklärt JAKOWKIN dadurch, daß NaCl die Hydrolyse des Cl herabdrückt und das nicht hydrolysierte Cl verdrängt, wie dies jedes in W. gelöste Salz bewirkt. Gegenüber GOODWIN wird bemerkt, daß bei Tempp. über 10°, bei denen das Chlorhydrat nicht unter einem kleineren als dem normalen Druck bestehen kann, die Absorption des Cl von LiCl-Lsgg. geringer als durch W. ist. Die Verzögerung der photochemischen Zers. von Chlorwasser (s. unten) durch die Ggw. von Chloriden hängt von dem dadurch bedingten Herabdrücken der Hydrolyse des Cl ab. Eine solche Verzögerung tritt auch beim Zusatz elektrolytisch dissoziierter SS. auf. Die Resultate bei der Untersuchung der Chlorhydrolyse wurde durch thermochemische Angaben bestätigt. JAKOWKIN. — Nach PICKERING (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 139) bleibt beim Erhitzen einer wss. Lsg. von Cl in einem offenen Gefäß nach dem Austreiben des aktiven Cl ein HCl-haltiger Rückstand. Nach A. RICHARDSON (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 39; *C.-B.* **1903** I, 671) ist der im Rückstand gefundene HCl äquivalent der im Destillate vorhandenen unterchlorigen Säure. Daraus geht hervor, daß Cl mit W. zum Teile nach: $Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl$ reagiert. Die Menge der übergehenden HOCl nahm mit Anwachsen der Konz. der in der Lsg. gebildeten HCl ab. Bei sehr verd. Chlorwasser reagierte das gesamte Halogen mit dem W., so daß

im Destillate nur HOCl gefunden wurde. Ebenso wie beim Sdp. tritt auch bei gewöhnlicher Temp. die Rk. ein, indem die Dest. von sehr verd. Chlorwasser im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. ebenfalls ein HOCl enthaltendes Destillat gab.

5. *Photochemische Zersetzung von Chlorwasser.* — Chlorwasser zersetzt sich allmählich, besonders am Lichte, in wss. HCl und O. Diese Zersetzung benutzt WITTWER (*Pogg.* **94**, 597; *J. B.* **1885**, 172; Erwiderung auf BUNSEN u. ROSCOES (*Pogg.* **96**, (1855) 373); **100**, (1856) 43) Einwendungen: *Pogg.* **97**, 304; ferner: *Ann. Suppl.* **4**, 63; *J. B.* **1865**, 94) zur Messung der chemischen Wirkung der Lichtstrahlen. Die Zers. erfolgt nicht in merkbarer Weise, wenn Chlorhydrat, welches dabei zu Chlorwasser und fl. Cl zerfällt, im zugeschmolzenen Rohr dem Sonnenlichte ausgesetzt wird; auch nach der einen Sommer dauernden Belichtung tritt in der Kälte aufs neue die B. von Chlorhydrat ein. WÖHLER (*Ann.* **85**, (1853) 375). Von E. KLIMENKO u. G. PEKATOROS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 483; *J. russ. phys. Ges.* **21**, I, 57; *J. B.* **1890**, 444) wurde Chlorwasser zum Teil für sich allein, zum Teil unter Zusatz von $^1/_{10}$n-Lsgg. von HCl, KCl, NaCl und anderen Metallchloriden in verschiedenen Verhältnissen in zugeschmolzenen Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt und hierbei folgende Resultate erhalten: 1. Längere Zeit belichtetes Chlorwasser verliert sein gesamtes Cl, so daß es aus KJ kein Jod mehr abscheidet. 2. HCl und Metallchloride verzögern die Zers., und zwar geschieht dies mehr durch die Chloride der Alkalimetalle als durch diejenigen der Erdalkalimetalle. Die Verzögerung ist bei den beiden Gruppen der Chloride um so geringer, je größer das Atomgewicht des Metalles ist. 3. Wurden dem Chlorwasser auf das Doppelte verd. Lsgg. der Salze zugesetzt, so war — unter sonst gleichen Umständen — die Menge des frei gebliebenen Cl zweimal oder noch mehrmal geringer; sie hängt demnach von der Konzentration des Chlorwassers ab. 4. Die bei Anwesenheit von Metallchloriden an der Zers. nicht teilnehmende Chlormenge ist von der Dauer der Lichteinwirkung unabhängig. — Setzt man nach E. KLIMENKO u. W. RUDNIZKY (*Ann. d. neuruss. naturf. Ges.* **18**, (1895) 220; *J. B.* **1896**, 349) den Gehalt an freiem Cl nach der Belichtung einer HCl enthaltenden Röhre = 1, so ist nach gleich langer Belichtung der Chlorgehalt in den übrigen Röhren bei Anwendung von gleichen Volumen Chlorwasser mit Lsgg. der Salze oder von HCl, die ein Grammmolekül im Liter enthielten, der folgende: Die Röhren enthalten freies Chlor bei

HCl	LiCl	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$
1	0.3079	0.1732	0.0900	0.5301	0.3901	0.3022	0.2846	0.2004	0.0424

Die Zers. des Chlorwassers erfolgt nach E. KLIMENKO (*Ber.* **28**, (1895) 2558; *J. B.* **1895**, 282; **1896**, 350) in zwei Phasen, deren erste durch die B. eines Zwischenproduktes, der unterchlorigen Säure, charakterisiert ist: $Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl$. Die gebildete HOCl setzt sich dann im Sonnenlichte in der zweiten Phase um nach der Gleichung: $3HOCl = 2HCl + HClO_3$; daher findet sich $HClO_3$ unter den Prodd. der photochemischen Zers. des Chlorwassers. Bei Ggw. von HCl im Chlorwasser nimmt die Menge des Cl bei der Belichtung nur wenig ab, indem die zugesetzte HCl die sich fortwährend bildende HOCl sofort nach: $HOCl + HCl = H_2O + Cl_2$ zersetzt. Bei Ggw. von Chloriden tritt wahrscheinlich — vgl. auch GAY-LUSSAC (*Ann.* **43**, (1842) 153) — die Rk. $HClO_3 + KCl = KClO_3 + HCl$ ein und die freigewordene HCl zersetzt wieder die HOCl unter B. von Cl. — In farblosen Glasgefäßen befindliches Chlorwasser wird im diffusen Tageslichte mit langsam abnehmender Geschwindigkeit zersetzt, wie der Verlust an Volta-Energie (mit Hilfe einer „Voltaschen Wage") anzeigt, bis diese konstant wird. Alsdann besteht die Fl. als Lsg. von HCl, HOCl und $HClO_3$. Weitere Exposition während mehrerer Wochen läßt H_2O_2 entstehen, wobei die Menge der HCl zunimmt. Die Fl.

zeigt schließlich alle Eigenschaften einer Mischung von verd. HCl und H_2O_2 im Verhältnis von 2 Mol. zu 1 Mol. Die Zers. geht also in zwei wohl zu unterscheidenden Phasen vor sich. GORE (*Chem. N.* **57**, (1888) 184; **60**, (1889) 271; *J. B.* **1889**, 327; *Proc. Roy. Soc.* **46**, 362; *J. B.* **1889**, 356). S. auch POPPER (*Ann.* **227**, (1885) 661). — Nach A. PEDLER (*Chem. N.* **61**, 213; *J. Chem. Soc.* **57**, 613; *J. B.* **1890**, 445) erfolgt bei gesättigtem Chlorwasser (dasselbe entspricht bei 30 bis 32° dem Verhältnis $Cl_2:780H_2O$) im direkten Sonnenlichte fast vollständige Umsetzung des Cl mit dem W.; hierbei ist die Menge der entstandenen Chlorsäure sehr gering. Im zerstreuten Tageslichte, aber immer noch bei sehr heller Beleuchtung, entsteht etwas mehr Chlorsäure, und im schwachen zerstreuten Tageslichte an der Nordseite des Hauses entstanden entweder unterchlorige Säure oder Chlorsäure oder beide zugleich. Es scheint, daß unter dieser Bedinguug die Zers. des Chlorwassers erst unter B. von HCl + HOCl erfolgt, und daß die HOCl durch das Licht in $HClO_3$ umgewandelt wird. — Chlorsäurelsgg. werden durch Belichtung nicht verändert. Chlorige Säure und H_2O_2 konnten wenigstens nicht nachgewiesen werden. — Nach CH. H. BURGESS u. D. L. CHAPMAN (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 52, 164; *C.-B.* **1904** I, 1057; II, 395) kann eine gesättigte Lsg. von Cl in W. entweder im aktiven oder im inaktiven Zustand existieren. Wird feuchtes Cl auf den Sdp. des W. erhitzt und dann auf gewöhnliche Temp. abgekühlt, so wird das Cl fast ebenso aktiv wie unter der Einw. des Lichtes. Frisch bereitetes, elektrolytisches Cl besitzt nahezu die maximale Aktivität. Wss. Lsgg. gewisser SS. und Salze zerstören die Aktivität rascher als reines W. Eine aktive Lsg. von Cl in W. kann sowohl durch Erhitzen wss. Chlorlsgg., wie auch in der Weise bereitet werden, daß man die Fl. in Berührung mit aktivem Chlor läßt. — Die Bedingungen der B. von aktivem Cl entsprechen jenen, die erforderlich sind für die Substitution des H in der Seitenkette einer Benzolverb. — (Vgl. auch S. 77 bei HCl, Bildung 1.) — Die photochemische Zers. des Chlorwassers erfolgt nicht annähernd proportional der Belichtungsstärke und Belichtungsdauer, vielmehr geht hier eine autokatalytische Rk. vor sich. Bei der Belichtung bilden sich außer HCl noch HOCl, $HClO_3$ und Spuren von $HClO_4$, welche sämtlich von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind. J. BILLITZER (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1131).

6. *Sonstige Zersetzungen des Chlorwassers.* — Leitet man den durch 16 BUNSEN'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch Chlorwasser, so wird anfangs unter B. von Chlorwassersäure O entwickelt, nach einigen Augenblicken und während noch viel Cl in Lsg. ist, auch H, dessen Menge zunimmt und zeitweilig das Fünf- bis Sechsfache des O beträgt. Gegen Ende des Versuchs stehen beide Gase in dem Verhältnis von 2 Vol. H auf 1 Vol. O; die saure HCl-freie Fl. enthält jetzt Überchlorsäure. A. RICHE (*Compt. rend.* **46**, 348; *J. B.* **1858**, 101).

Versetzt man 100 g gesättigtes Chlorwasser mit 5 g einer Lsg. von $HgNO_3$, welche 20% HgO enthält, so wird die Mischung farb- und geruchlos, aber zeigt eine, wenn auch langsamere, so doch um $^1/_3$ größere Bleichkraft gegen Indigolsg., als vor dem Zusatz des Quecksilbersalzes. Das farblose Gemisch wird durch HCl oder l. Metallchloride wieder gelb gefärbt und riecht dann nach Cl; es wird durch Sauerstoffsäuren und -Salze nicht verändert. SCHÖNBEIN (*Ann. Suppl.* **2**, (1862—1863) 220).

Hat man Chlorwasser allmählich mit Indigolsg. versetzt, wobei die ersten Anteile Indigo rasch, die späteren langsam entfärbt werden, und damit das Bleichvermögen des Chlorwassers erschöpft, so vermag diese Lsg. nach Zusatz von HCl noch mehr als ebensoviel Indigo zu entfärben. Ein Gemisch von Chlorwasser mit überschüssiger Indigolsg., welches einige Stunden gestanden hat, wird durch HCl nicht mehr entbläut. SCHÖNBEIN (*Ann. Suppl.* **2**, 222).

B. Chlorhydrat. 1. *Bildung und Darstellung.* — Chlor vereinigt sich schon etwas über 0° mit wenig W. zu einer festen Masse; aus gesättigtem

Chlorwasser kristallisiert in der Kälte Chlorhydrat. — Tropft man in wss. unterchlorige Säure, welche auf 2 bis 3° abgekühlt ist, wss. HCl, so gesteht das Ganze zu Chlorhydrat. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 185). Die gleiche Darstellungsart wurde neuerdings von COURMAUX u. GUIGNES (*J. Pharm. Chim.* [5] **23**, (1881) 238) angegeben. — Man erhält nach A. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1283) das Chlorhydrat in schönen, deutlichen Kristallen, wenn man dasselbe in den einen Schenkel einer U-Röhre bringt, die Röhre zuschmilzt, durch Erwärmen das Hydrat zersetzt, durch Eintauchen des anderen Schenkels in eine Kältemischung das freigewordene Chlor kondensiert und diesen Teil des Rohres nun an freier Luft stehen läßt. So entstehen starkglänzende Kristalle, die anscheinend dem oktaedrischen System angehören. — Nach GOODWIN (*Ber.* **15**, (1882) 3039) wird die B. des Chlorhydrats bei niedriger Temp. durch die Chloride $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $FeCl_3$ und $CoCl_2$ verhindert. Über die B. des Chlorhydrats in den Cl-Leitungsröhren im Winter s. LUNGE (*Sodaindustrie* **3**, (1896) 271).

2. *Eigenschaften.* — Baumförmig kristallinische, blaßgelbe, durchscheinende Masse, nach FARADAY von etwa 1.2 spez. Gew. und bisweilen in Nadeln und rhombischen Oktaedern kristallisiert. Nach BIEWEND anscheinend tesseral. Bei —50° fast weiß. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 154). — Läßt sich von einem Ort der Flasche zum anderen sublimieren. FARADAY. — Leitet nicht die Elektrizität. SOLLY. — Ist ohne Einw. auf das polarisierte Licht. VILLARD (*Compt. rend.* **119**, (1894) 368). — Zerfällt bei gewöhnlicher Temp. und unter gewöhnlichem Drnck (auch in einer Chloratmosphäre, WÖHLER) in Chlorgas und wss. Cl, im zugeschmolzenen Rohr bleibt es bei 15.5°, FARADAY, bei 20°, BIEWEND, bei Sommertemp., WÖHLER, unverändert und zersetzt sich erst bei 38° in wss. und fl. Cl, welche sich bei nachheriger Abkühlung bei 21° (oft erst nahe bei 0° und in der Ruhe nur teilweise, BIEWEND) wieder zu kristallisiertem Hydrat vereinigen. FARADAY. WÖHLER (*Ann.* **85**, 374; *J. B.* **1853**, 332). — Das Hydrat wirkt auf NH_3, Ammoniumsalze und A. wie das freie Cl. FARADAY.

3. *Dissoziation, Zusammensetzung und Konstitution des Chlorhydrats.* — Die Zus. und Konstitution des Chlorhydrats bildet eine viel umstrittene Frage. Nach FARADAY ist die Zus. $Cl,5H_2O$. Nach G. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, 397; *J. B.* **1883**, 278) existieren auch die Hydrate $Cl_2,12H_2O$ — $Cl_2,7H_2O$ und $Cl_2,4H_2O$. Nach ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, (1884) 29, 59, 73, 84; **4**, (1885) 216; *J. B.* **1884**, 314; **1885**, 216) kommt dem Chlorhydrat die Formel $Cl_2,8H_2O$ zu. Die Dissoziationsspannung ist bei gleicher Temp. unabhängig von der Menge des Hydrats, der Menge der Lsg. und vom Vol. des Gases. Sie beträgt

bei	0°	4°	8°	9°	14°
Tension	249 mm	398 mm	620 mm	701 mm	1240 mm.

Die kritische Temp. der Zers. im offenen Gefäße ist 9.6°, im geschlossenen Gefäße 28.7°. Das spez. Gew. von $Cl_2,8H_2O$ (fest) ist 1.23, die Lsg. neben dem Hydrat hat D.° 1.002. — Dissoziation von $Cl_2,8H_2O$ nach ROOZEBOOM:

Temperaturgrenzen	Druckgrenzen	Dissoziationsprodd.
—10° bis —0.24°	156 mm bis 248 mm	H_2O fest u. Cl_2 gasförmig
—0.24° „ +28.7°	248 „ „ ±6 Atm.	H_2O fl. „ Cl_2 „
+28.7°	±6 Atm.	H_2O „ „ Cl_2 „

Winkelpunkte der Kurve bei —0.24° und +28.7°. — S. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin* **1905**, S. 532).

Dissoziationsspannung des Chlorhydrats nach ISAMBERT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 481):

Temp.	0°	3.3°	3.6°	5°	5.7°	5.9°	6.6°	7.2°	7.6°
	230	375	400	481	530	545	571	595	644 mm

Temp.	8°	8.8°	9.1°	9.5°	10.1°	11°	11.5°	11.7°	12.9°	14.5°
	671	772	776	793	832	950	1015	1032	1245	1400 mm

Nach H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1388) ist die Tension des Chlorhydrats bei Ggw. von Eis die gleiche, wie für die Lsg. des Chlors beim Erstarrungspunkt derselben. Für die Bildungswärme von Chlorhydrat, $Cl + 5H_2O$ (fl.) wurden (*Compt rend.* **99**, (1884) 1074) 14300 cal. für $Cl,5H_2O$ (fest) nur 6000 cal. gefunden. — Nach DE FORCRAND (*Compt. rend.* **133**, (1902) 1304; **134**, (1902) 991) ist die Zus. des Chlorhydrats $Cl_2 + 7H_2O$. Die Bildungswärme ergab sich zu Cl_2(Gas) $+ nH_2O$ (fl.) $= Cl_2, nH_2O$ (fest) + 18.57 Kal. — Als Mittelwert verschiedener Beobachtungen ergab sich + 18.36 Kal.

Zum Nachweis der Konstitution des Chlorhydrats gibt C. GÖPNER (*Ber.* 8, (1875) 287) entsprechend der Formel $HCl + HOCl + 9H_2O$ von ihm durchgeführte Versuche mit der Rk. von WOLTERS (*J. prakt. Chem.* [2] 7, (1874) 468) an: Danach wirkt Cl bei 0° auf W. ebenso ein wie auf KOH nach: $Cl_2 + HOH = HCl + HOCl$. — H. SCHIFF (*Ber.* 8, (1875) 419) bespricht die gleiche Frage und spricht sich gegen die Annahme der Formel $HCl + HOCl + 9H_2O$ aus, da eine Lsg. von HOCl sich selbst im zerstreuten Licht sehr rasch zersetzt, während das Chlorhydrat, in dem nach dieser Formel eine ebenso konz. Lsg. anzunehmen wäre, lange Zeit haltbar ist. Zugunsten eines unveränderten Zustandes des Chlors kann vielleicht der Umstand gedeutet werden, daß das trockene Chlorhydrat bei seinem hohen Chlorgehalte (28%) einen viel schwächeren Chlorgeruch zeigte als das nur 0.7% Chlor enthaltende, gesättigte Chlorwasser; doch kann dies durch eine geringere Tension des im Hydrate enthaltenen Chlors seine Erklärung finden. Die geringere Farbenintensität des Chlorhydrats könnte nach SCHIFF eher gegen das Vorhandensein von HOCl sprechen. — Von A. A. JAKOWKIN (*Ber.* **30**, (1897) 518) wurde die Dissoziation des Chlorhydrats in wss. Lsg. bei 0° untersucht, und zwar nach der Verteilungsmethode und durch Leitfähigkeitsbestimmungen. CCl_4 nimmt weder HCl noch HOCl aus verd. wss. Lsgg. auf; aus der aufgenommenen Menge Cl konnte daher die im W. vorhandene unzersetzte Chlormenge nach dem Verteilungssatze berechnet werden. — Die elektrische Leitfähigkeit sehr verd. Chlorlsgg. bei 0° ist gleich derjenigen von HCl-Lsgg. von entsprechendem Gehalte; in stärkeren Lsgg. ist die Leitfähigkeit des Cl bedeutend geringer. Die unterchlorige Säure ist kein Elektrolyt. Tatsächlich findet also die Dissoziation

$$Cl_2.aq. \rightleftarrows (ClH + ClOH)aq. \text{ bzw.}$$

$$Cl_2.aq. \rightleftarrows (\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + ClOH)aq. \text{ statt.}$$

Der Verteilungskoeffizient des nicht hydratisierten Chlors zwischen W. und CCl_4 zeigt bei nicht zu starken Konzz. den konstanten Wert von 20. Der Verteilungskoeffizient des gesamten Chlors beträgt in starken Lsgg. 14 und ist in sehr schwachen Lsgg. gleich Null, d. h., daß sehr verd. wss. Lsgg. durch CCl_4 kein Chlor entzogen wird. — Ein Zusatz von normaler und 2fach normaler HCl-Lsg. befördert eine stärkere Absorption von Cl infolge der B. von HCl_3. JAKOWKIN. — (Vgl. S. 68 über die Hydrolyse des Chlors.)

VII. Atomgewicht. — Wurde zuerst von BERZELIUS (*Ann. Chim.* **91**, (1811) 102; *Lehrb.* 3. Aufl. 5, 106) zugleich mit den Atomgewichten des Ag und K bestimmt: 1. Durch Erhitzen von $KClO_3$ bis zur Umwandlung in KCl. 100 T. $KClO_3$ gaben 39.15 T. O also, wenn O = 16, 74.605 für KCl. — 2. Durch Fällung von KCl mit Silberlsg.; 100 T. KCl gaben 192.4 AgCl, wodurch sich das Mol.-Gew. des Chlorsilbers zu 143.54 bestimmt. — 3. Durch Umwandlung von Ag in AgCl; 100 T. Ag gaben 132.75 AgCl, daher sind in 143.54 T. AgCl 108.128 T. Ag, 35.412 T. Chlor, welche Zahlen also die von BERZELIUS für O = 16 gefundenen Atomgewichte sind. Zugleich ergibt sich für K das Atomgew. 39.293. Ferner bestimmte PENNY (*Phil. Trans.* **4**, (1839) 129; *Handwörterb. d. Chem.* 2. Aufl. 2, 1, 479) den Sauerstoffgehalt des $KClO_3$ durch Abdampfen mit Salzsäure zu 39.177%, das Mol.-Gew. des KCl somit zu 74.521; 100 T. Silber lieferten 132.84 T. AgCl MARIGNACS erste Versuchsreihe (*Ann.* **44**, (1844) 11; *Berz. J. B.* **23**, 57), nach BERZELIUS' Weise angestellt, ergab die folgenden Zahlen: KCl 74.566, oder falls $KClO_4$ zerlegt wurde: 74.609; Ag 108.043; Cl 35.373; K 39.193; — seine späteren Versuche (1843, *Bibl. univers. de Genève* **44**, 350; *Berz. J. B.* **24**, 58; ausführl. **25**, 31) nach BERZELIUS' Berechnung: KCl 74,571, Ag 107.973, Cl 35.462, K 39.109. — Bei MAUMENÉS Atomgewichtsbestimmungen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 41; *Ann.* **60**, 173) wurde gleichfalls $KClO_3$ durch Erhitzen zerlegt (Mol.-Gew. des KCl = 74.592), KCl mit Silber gefällt (100 KCl gaben 192.75 AgCl), und Silber in AgCl verwandelt (100 Ag gaben 132.736 AgCl), welche Versuche die Atomgewichte Ag 108.317, Cl 35.459, K 39.133 geben würden. Aber außerdem bestimmte MAUMENÉ das Atomgewicht des Ag durch Verbrennung von Silberoxalat und -Acetat zu 108.026, das des Cl durch Reduktion von AgCl zu 35.493 und gelangt hierdurch zu dem Atomgew. 38.96 für K. — Nachdem DUMAS

(*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 134) nun noch durch zwei Synthesen des AgCl gefunden hatte, daß sich 108 T. Ag mit 35.499 und 35.512 T. Cl verbinden und das Atomgew. des Cl zu 35.5 abgerundet hatte, zeigte Stas durch zahlreiche Versuche, bei welchen er $KClO_3$ durch Erhitzen oder durch HCl zerlegte, Metallchloride in Nitrate umwandelte, $AgClO_3$ zerlegte und AgCl nach vier verschiedenen Methoden synthetisch darstellte, daß das Atomgew. des Cl (für O = 16, Ag = 107.93) zwischen 35.455 und 35.460 liegt. — Stas (*Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels, Bruxelles* **1865**) fand ferner durch Verbrennen von Ag in Cl 35.3587, durch Umwandlung von Ag in AgCl auf nassem Wege 35.363, 35.364, 35.358, im Mittel 35.3605, durch Reduktion von $AgClO_3$ durch SO_2 das Atomgew. 35.377 (bezogen auf H = 1) und berechnete dasselbe im Gesamtmittel seiner, Marignacs und Pennys Versuche zu 35.457. Für H = 1, O = 15.96 wird diese Zahl zu 35.368. — F. W. Clarke (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 263; *J. B.* **1881**, 7) berechnete das Atomgew. des Chlors für H = 1 zu 35.370, für O = 16 zu 35.451, J. D. van der Plaats (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, 499; *J. B.* **1886**, 42) für O = 16 zu 35.456 mit der Schwankung 0.005. S. auch F. W. Clarke (*Chem. N.* **63**, 67; *J. B.* **1891**, 79); W. A. Noyes (*Ber.* **24**, (1891) 238); A. Leduc (*Compt. rend.* **125**, (1897) 299); J. Thomsen (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 726); G. Hinrichs (*Compt. rend.* **118**, 528; *J. B.* **1894**, 3). — Ph. A. Guye (*Compt rend.* **140**, (1905) 1241) berechnet das Atomgew. zu 35.476. — Th. W. Richard u. Roger Clark Wells (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 459; *C.-B.* **76**, (1905) II, 17) haben die quantitativen Verhältnisse AgCl : NaCl, Ag : NaCl und Ag : AgCl neu bestimmt. Sie erhielten bei Ag = 107.930 für Cl = 35.473 im Mittel aus zehn Synthesen von AgCl. — H. B. Dixon und E. C. Edgar (*Proc. Chem. Soc.* **76**, A. (1905) 250; *C.-B.* **1905** II, 381) ermittelten das Gew. des H, welches in einem bekannten Gewichte von Cl verbrennt. Aus neun Versuchen ergab sich das Atomgew. des Cl zu 35.195 + 0.0019 (H = 1) und 35.463 (O = 16). Dieser Wert ist annähernd das Mittel zwischen dem von Stas und Richards u. Wells. S. auch Dixon (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 145; *C.-B.* **1906** I, 1139). — Aus der D. des gasförmigen HCl berechnet sich das Atomgew. des Cl zu 35.461 nach Guye u. Ter-Gazarian (*Compt. rend.* **143**, 1233; *C.-B.* **1907** I, 690), zu 35.478 bzw. 35.454 aus den Werten von Leduc und von Rayleigh bzw. Guye u. Pintza für die D. der HCl nach D. Berthelot (*Compt. rend.* **144**, 269; *C-B.* **1907** I, 787). Die internationale Atomgewichtskommission nahm 1907 für Chlor das Atomgewicht 35.45 an.

Vgl. auch die Berichte der deutschen bzw. internationalen Atomgewichtskommission (Literatur Bd. I, 1, S. 12 und *Ber.* **39**, (1906) 6). S. auch Dixon u. Edgar (*Atomic weight of Chlorine*, Dulau & Co., London **1905**).

VIII. Wertigkeit. — Chlor ist 1-, 3-, 5- und 7-wertig. Entsprechend der Zus. des HCl wird das Cl in den meisten Verbb. für einwertig angesehen. Die von Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 313) angegebene mögliche Verb. HCl_3 würde ebenso wie die Zus. der Sauerstoffverbb. und der Säuren des Chlors nach Blomstrand (*Ber.* **16**, (1883) 183) und Barker (*Am. Chemist* [2] **2**, 1; *J. B.* **1871**, 230) für die Mehrwertigkeit (3-, 5-, 7-Wertigkeit) des Cl sprechen. — R. Meldola (*Phil. Mag.* [5] **26**, 403; *J. B.* **1888**, 80) nimmt in der HCl-Verb. des Methyloxyds, $(CH_3)_2=O=Cl-H$, den Sauerstoff vierwertig, das Chlor dreiwertig an. Auch J. F. Heyes (*Phil. Mag.* [5] **25**, 297; *J. B.* **1888**, 80) spricht sich dafür aus, daß die Halogene sowohl ein- als auch dreiwertig sein können. S. auch H. Stanley (*Chem. N.* **85**, 133; *C.-B.* **1902** I, 905). Dagegen wäre im Chlordioxyd, ClO_2, für die Valenz des Chlors anscheinend, abweichend von der Regel, eine gerade Zahl anzunehmen. Pebal u. Schacherl (*Ann.* **213**, (1882) 113).

IX. Physiologisches Verhalten. — Cl verursacht beim Einatmen einen starken Reiz der Schleimhäute, der Luftröhren und der Bronchien und führt dadurch zu starkem Husten, bei längerer Einwirkung auch zu Asthma und Blutspeien. Als Gegenmittel wird das Einatmen von H_2S, Pleischl (*Berz. J. B.* **6**, 85), Alkoholdampf (Kastner) Ätherdampf oder Anilin (Bolley) empfohlen. Nur eine Beimischung von zwei bis drei Milliontel Cl zur Luft kann der Mensch ohne Nachteil ertragen, der daran Gewöhnte höchstens 0.01‰ Lehmann. — Nach Hexheimer (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 310) trat bei Arbeitern, die sich lange in Räumen, in welchen elektrolytisches Cl gewonnen wurde, aufhielten, eine Erkrankung auf. Dieselbe äußerte sich durch das Auftreten zahlloser teigiger Knoten auf dem ganzen Körper, Husten, Auswurf, Schlaf- und Appetitlosigkeit und Schwindelanfälle. Die Erkrankung dürfte auf die im elektrolytischen Cl vorhandenen höheren Oxyde des Chlors (0.5 bis 0.8%) mög-

licherweise zurückzuführen sein. Nach Leymann (*Concordia* **1906**, Nr. 7 bis 9; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 250) ist die Hauterkrankung der Chlorarbeiter (Chloracne) nicht ein Effekt reiner Chlorwirkung, sondern wird durch chlorierte Prodd. hervorgerufen, die sich in den Zellen aus dem bei der Elektrolyse verwendeten Teere bilden. — S. auch Lunge (*Sodaindustrie,* 3, (1896) 237, 416); Jurisch (*Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken,* S. 11). — Nach Weigelt (*Chem. Ztg.* 4, (1880) 39) werden Forellen durch 0.005 g freies Chlor im Liter W. in wenigen Minuten getötet. — In Form der Chloride gehört das Cl zu den für die Pflanzenwelt unentbehrlichen Nährstoffen.

X. Analytisches. 1. *Nachweis des freien Cl.* — Erfolgt durch Farbe und Geruch und die beim chemischen Verhalten des Cl angegebenen Rkk. — Sehr kleine Mengen von Cl können durch Bläuung eines mit einer KJ-Stärkelsg. befeuchteten Papiers nachgewiesen werden. Doch muß berücksichtigt werden, daß auch andere oxydierende Verbb. (wie Br, O_3 usw.) die Bläuung hervorrufen. — 2. *Quantitative Bestimmungsmethoden.* — A. *Gewichtsanalytisch.* Durch $AgNO_3$ nach erfolgter Reduktion des Cl zu HCl oder Chlorid. — B. *Maßanalytisch.* a) *Absorption durch KJ* und Titration des freigewordenen J mit $Na_2S_2O_3$. Bunsen (*Ann.* **86**, (1853) 265). — b) *Absorption durch überschüssiges Kaliumarsenit* und Resttitration mit Jod. G. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 145). S. auch über die Absorption durch Na_2CO_3-Lsg. C. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 145). — c) *Reduktion durch überschüssiges Ferrosalz* und Resttitration mit $KMnO_4$ oder K_2CrO_4. Vgl. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* 2, 285).

3. *Untersuchung von* Deacon-*Chlor und elektrolytischem Chlor.* A. *Bestimmung des Verhältnisses von freiem Cl neben HCl (Zersetzungsgrad) in dem aus dem* Deacon-*Zersetzer austretenden Gase.* a) *Absorption durch Natronlauge.* — Die hierbei gebildeten Chlorsauerstoffverbb. werden mit überschüssigem Ferrosulfat und Resttitration mit $KMnO_4$ bestimmt. Das Gesamtchlor wird nach Reduktion mit SO_2 durch $^1/_{10}$n-$AgNO_3$ bestimmt. S. Lunge-Böckmann (*Untersuchungsmethoden* **1**, (1904) 496). — b) *Absorption durch As_2O_3-Lsg.* — Younger (*J. Soc. Chem. Ind.* **1889**, 88; **1890**, 159). — c) *Für Laboratoriumsversuche angewendet.* α) *Absorption durch Natronlauge,* hierauf Bestimmung des Hypochlorits mit Natriumarsenit, des Gesamtchlors nach der Reduktion mit Arsenit durch $^1/_{10}$n-$AgNO_3$. Lunge u. Marmier, s. Marmier (*Dissertation Zürich,* **1897**, S. 28). S. auch Cl. Winkler (*Industriegase* II, (1879) 318). — β) *Absorption durch KJ-Lsg.* [Bestimmung des ausgeschiedenen J durch $^1/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, hierauf Ermittlung der Acidität. H. Ditz.] — B. *Bestimmung des Kohlendioxyds im* Deacon-*Chlor und elektrolytischen Chlor.* a) *Absorption durch ammoniakalische Baryumchloridlsg.* — R. Hasenclever (S. Winkler, *Industriegase,* S. 368). Sieber (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1963). — b) *Titrimetrische und gasometrische Methoden.* — Treadwell (*Quantitative Analyse,* 2. Aufl. 540); Offerhaus (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1033); Nourisson (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 107); Schlötter (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 301); Adolph (*Z. Elektrochem.* **16**, (1901) 44); Steiner (*Z. Elektrochem.* **19**, (1904) 327); Treadwell u. Christie (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1930); Ferchland (*Elektrochem. Z.* **13**, 114; *C.-B.* **1906** II, 1157); Lunge u. Rittner (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1849).

XI. Anwendung. — Cl wird größtenteils zur Herst. der technischen Chlorprodd.: Chlorkalk, Chlorate und Bleichflüssigkeiten (Hypochlorite), verwendet. Als solches kommt es als fl. Chlor in den Handel, dessen Verwendung für manche Zwecke vor jener des erst am Verbrauchsorte hergestellten, gasförmigen Chlors gewisse Vorteile aufweist, wie z. B. für die Goldextraktion in überseeischen Ländern. Vgl. diesbezüglich auch Merle (*J. B.* **1895**, 922); Hawkins (*J. B.* **1897**, 990); Arbey (*J. B.* **1897**, 991); Harrison (*Eng. Min. J.* **83**, (1907) 137; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 86). Chlor dient ferner (meist in Form der Hypochlorite) zu Bleichzwecken; [s. auch Keyworth (*Chem. N.* **33**, 131; *J. B.* **1876**, 1084); über die Anwendung von elektrolytischem Cl bei der Textilbleiche s. Duckworth (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, 1157; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 624)]; dann als Desinfiziens. Vgl. Hargreaves (*J. B.* **1896**, 2020); Clayton (*J. B.* **1897**, 480); J. Geppert (*J. B.* **1890**, 2308); Bigs (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 63). Über die antiseptische Wirkung des Chlors s. auch Miquel (*Monit. scient.* [3] **14**, 170; *J. B.* **1884**, 1525). — Außerdem wird Cl zur Darst. vieler anorganischer und organischer Chlorverbb. verwendet. Vgl. Askenasy (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1166). — Über die Verwendung des Cl zum Aufschließen von Erzen s. u. a. E. Schäfer (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 145).

CHLOR UND WASSERSTOFF.

Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Chlorwasserstoff. HCl.

Ältere Literatur: Will. Henry. *Phil. Trans.* **1800**, 188; *Scher. J.* 5, 439; Ausz. *Gilb.* **7**, (1801) 265. — *Phil. Trans.* **1812**, 238; *Gilb.* **47**, (1814) 337.

I. Vorkommen. — Findet sich als Gas in den Dämpfen der Vulkane; nach D. Franco (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 87; *J.-B.* **1873**, 1229) in größerer Menge in den Emanationen des Vesuvs und in den der fließenden oder eben erhärtenden Lava entsteigenden Gasen. Über den Einschluß von HCl in Mineralien s. Hartley (*J. B.* **1876**, 1216). — Als wss. HCl in vulkanischen Quellen und Bächen und in Flüssen, welche durch solche Quellen gespeist werden. Nach Boussingault (*Compt. rend.* **78**, 453, 526, 593; *J. B.* **1874**, 1337) in W., welches den Vulkanen der Kordilleren entspringt. Das W. des Rio Vinagre in Mexiko enthält 0.091% freie HCl und liefert täglich 42150 kg HCl (neben 46873 kg H_2SO_4). — Die Labdrüsen sondern freie Salzsäure ab, daher der Magensaft der Säugetiere solche enthält, beim Hunde im Mittel gegen 3%. In den Speicheldrüsen von *Dolium galea* neben freier Schwefelsäure zu 0.4% Bödeker u. Troschel. (Vgl. S. 103, Physiologisches Verhalten.)

II. Bildung und Darstellung. A. *Gasförmiger Chlorwasserstoff.* a) *Bildung.* 1. *Aus Chlor- und Wasserstoffgas. (Chlorknallgas.)* — Wird ein Gemenge von gleichen Vol. Cl und H dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt es sich augenblicklich unter Feuererscheinung und Verpuffung ohne Volumveränderung in Chlorwasserstoffgas; schwächeres Licht, wie Tageslicht, bewirkt langsame Vereinigung, im Dunkeln bleiben beide Gase unvereinigt. Gay-Lussac u. Thénard. Ein Gemenge von Cl und H dient zur Messung der chemischen Wirkung der Lichtstrahlen, die Menge des sich bildenden HCl, wenn dieser sofort zur Absorption gebracht wird, ist dem Prod. aus der Wirkungszeit und der Intensität des Lichts proportional. Bunsen u. Roscoe (*Phil. Mag.* [4] **11**, 482; *J. B.* **1856**, 185; ferner *Pogg.* **100**, 43; **100**, 481; **101**, 235; *J. B.* **1857**, 37). S. auch Draper (*Phil. Mag.* **23**, 388; *Berzel. J. B.* **24**, 57; ausführl. *Phil. Mag.* **25**, 1; *Berzel. J. B.* **25**, 68). — Bischof (*Kastn. Arch.* **1**, 443 u. in s. *Lehrb.* **1**, 93) und Gmelin beobachteten zuweilen auch im Sonnenlichte keine rasche Vereinigung, andere [Gmelin, Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **3**, 343; *N. Tr.* **7**, 2, 161), Liebig (*Pogg.* **24**, (1832) 181)] Explosion ohne Mitwirkung des Sonnenlichts. Ein Gemenge von 1 Volumen H auf 1½ Volumen Cl explodiert schon im Tageslichte, ein Gemenge aus gleichen Raumteilen nur im Sonnenlicht. Döbereiner (*Pogg.* **25**, (1832) 189). — Die Verb. durch das Sonnenlicht erfolgt unter dunkelbraunem Glase ohne Explosion in einer Minute, unter rotem Glase nicht oder sehr langsam. Seebeck. An einem heiteren Sommertage erfolgte bei Bischof die Verpuffung auch hinter blauem Glase. Ein Gemenge von 1 Vol. H auf 1½ bis 2 Vol. Cl verpufft schon in dem durch Wolken gedämpften Sonnenlichte, in grünen Arzneigläsern und in den roten Strahlen des Morgenlichts; ein Gemenge von gleichen Volumen verpufft nur im vollen Sonnenlichte in farblosen, violetten oder blauen Gläsern; in grünen oder roten Gläsern dem Sonnenlichte oder in farblosen dem Tageslichte dargeboten, verbindet es sich langsam; im pomeranzengelben Gläsern im Sonnenlichte gar nicht, Succow (*Pogg.* **32**, (1834) 387). Ein Lichtstrahl, welcher durch ein Gemenge von Cl und H gegangen ist, übt zum zweiten Male keine zersetzende Wirkung aus. Draper. Das Licht des indianischen Weißfeuers bewirkt nach Seebeck Verpuffung, ebenso nach Drummond (*Pogg.* **9**, (1827) 171) das Licht des im Knallgasgebläse glühenden Kalks, nach Bischof weder das Licht des Weißfeuers, noch des im O verbrennenden Phosphor. Brande (*Ann. Chim. Phys.* **19**, 205) bewirkte die Verb., oft unter Explosion, durch das lebhafte Licht der die Kette der Volta'schen Säule schließenden Kohle. — Das glänzende blaue Licht, welches sich bei der Verbrennung von CS_2 in NO entwickelt, bewirkt die Verpuffung. A. W. Hofmann (*Moderne Chemie,* 4. Aufl., 55). Auch durch Magnesiumlicht wird Chlorknallgas entzündet. Lallemant (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, 178; *J. B.* **1865**, 96); Schrötter (*Wien. akad. Anz.* **1865**, 77; *J. B.* **1865**, 96). S. auch

A. W. Hofmann (*Ber.* **15**, (1882) 2656). Nach H. N. Warren (*Chem. N.* **64**, 197; *J. B.* **1891**, 162) wird Chlorknallgas bei Anwendung von Magnesiumlicht momentan entzündet, bei Drummond'schem Kalklicht erst nach einigen Minuten. Nach Perotti (*Ber.* **9**, (1876) 1691) verbindet sich Chlorknallgas ohne Explosion zu HCl, wenn es unter einer mindestens 10 cm dicken Schicht von konz. Alaunlsg. dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. — Die Draper'sche (*Berz. J. B.* **24**, 7) schon von Bunsen u. Roscoe (*J. B.* **1857**, 159) zurückgewiesene Behauptung, daß Chlorknallgas, welches aus vorher belichtetem Cl und H gemischt war, sich noch im Dunkeln zu HCl vereinige, konnten Askenasy u. V. Meyer (*Ann.* **269**, 72; *J. B.* **1892**, 466) trotz intensiver und lang andauernder Belichtung nicht bestätigen. — Bei der Einw. des Lichtes auf das Gemisch von Cl und H unterscheidet Pringsheim (*Wied. Ann.* **32**, (1887) 384) drei Phasen: In der ersten Phase findet keine merkliche Veränderung des Gases statt, in der zweiten tritt eine allmählich sich bis zu einem Maximum steigende B. von HCl ein, in der dritten werden in gleichen Zeiten gleiche Säuremengen gebildet. Bei der langsamen B. von HCl soll eine Zwischensubstanz entstehen, wahrscheinlich eine Oxysäure des Chlors. Das Gas dehnt sich in dem Augenblicke der Belichtung stark aus. — Nach v. Recklingshausen (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 491) nimmt die Ausdehnung am Anfang schnell, dann allmählich langsamer ab. Die Rk. ist beendet, wenn das ursprüngliche Vol. wieder erreicht ist. — Im Gegensatze zu Bunsen u. Roscoe stellte J. W. Mellor (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1901) 221; *C.-B.* **1901** I, 359) fest, daß das bei der Elektrolyse von HCl (s. S. 97) resultierende Gas auch unter den günstigsten Bedingungen nicht ganz rein ist, sondern 0.009% O enthält. Es wurde untersucht, ob die Verteilung der Gase im Belichtungsgefäße von Bunsen u. Roscoe durch die Absorption von HCl beeinflußt wird. Ist die Stärke der HCl weniger als $^1/_5$-n., so nimmt die absorbierte Chlormenge in dem Maß ab, wie die HCl-Menge zunimmt. Wenn die Stärke der HCl über $^1/_5$-n. ist, so wächst der Betrag des absorbierten Chlors (λ) mit der Menge (p) des HCl. Das Anwachsen ist eine lineare Funktion der HCl-Menge. Es ist $\lambda = 0.07\,p + 1.528$. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der B. einer Verb. von HCl und Cl, vielleicht HCl_3(?). Näheres über den benutzten Apparat, vgl. Mellor (*J. Chem. Soc.* **79**, 216; *C.-B.* **1901** I, 607). — Apparate zur Darst. von Chlorknallgas beschreiben ferner: Rosenfeld (*Ber.* **20**, (1887) 1154; *Pogg.* **158**, 495; *J. B.* **1876**, 161). F. C. G. Müller (*Z. phys. chem. Unterr.* **20**, 11; *C.-B.* **1907** I, 1086). S. auch L. Ilosvay (*Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 436).

Die Ausdehnung, welche eintritt, wenn man ein Gemisch gleicher Volumen H und Cl einem plötzlichen Lichtblitz aussetzt, heißt nach ihrem Entdecker der Draper-Effekt. Nach Mellor u. Anderson (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 32; *C.-B.* **1902** I, 622) entsteht das Phänomen nur, wenn leuchtende Strahlen auf eine Mischung von annähernd gleichen Volumen von H und Cl, nicht aber auf Cl allein, fallen unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck oder bei Tempp. zwischen 15° und 100°. Auch Cl in Mischung mit Dampf, Luft, N, CO_2, CO oder CH_4 bringt die Wirkung nicht hervor. Erreicht der Effekt eine gewisse Größe, so explodiert das Gemisch. Der Draper-Effekt scheint durch eine gewisse Störung in dem Gase veranlaßt zu sein, welches nach chemischer Vereinigung strebt. — Mellor u. Russell (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 166; *C.-B.* **1902** II, 323) haben H und Cl einige Monate in einem dunklen Raume getrocknet, dann gemischt und durch einen kleinen elektrischen Funken explodiert. Es trat völlige Vereinigung der Gase ein. Trocknen hat daher auf die Wirkung des Funkens anscheinend keinen Einfluß. Mischungen von feuchtem H und Cl explodierten bei ca. 260°. Bei gereinigten Gasen trat bei 270° während einiger Minuten weder Explosion noch überhaupt irgendeine Vereinigung ein. Beim Erhitzen auf 450° während 10 Minuten vereinigten sich ca. 60% der Gase ohne Explosionserscheinung. Eine drei Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzte Kugel explodierte ebenfalls nicht und es hatten sich nach dieser Zeit nur ca. 30% des H und Cl vereinigt. — Die Einw. der Temp. auf die Induktionsperiode hat Mellor (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 53; *C.-B.* **1904** I, 1057) untersucht. Messungen zwischen 3° und 50° ergaben 1. daß die Periode um so kürzer ist, je höher die Temp. ist, 2. daß oberhalb 38° störende, vermutlich auf der Ggw. von Wasserdampf beruhende Nebenwirkungeu den Einfluß der gesteigerten Temp. verschleiern. (Vgl. S. 59 bei Chlor, optisches Verhalten.) Im Gegensatze zu Pringsheim führt P. V. Bevan (*Proc. Roy. Soc.* **72**, (1903) 5; *Proc.*

Cambr. Phil. Soc. **12**, (1904) V, 398; *C.-B.* **1903** II, 542, **1904** I, 1471) die stattfindende Ausdehnung bei der Belichtung eines Gemisches von H und Cl auf eine durch die Bildungswärme von HCl hervorgerufene Temperaturerhöhung zurück. Die Vereinigung von H und Cl findet bedeutend schneller bei Ggw. von Wasserdampf statt; vollkommen trockene Gase reagieren wahrscheinlich überhaupt nicht. Wird Cl zunächst belichtet und dann mit dem gleichen Volumen H gemischt, so findet die Vereinigung mit größerer Leichtigkeit statt, als wenn Chlor nicht belichtet worden ist. Diese Eigenschaft verschwindet, wenn das Cl nach der Vorbelichtung durch W. geleitet wird. Vorbelichtung des H hat keinen Einfluß. Die erste Phase der Vereinigung von Cl und H ist demnach eine Rk. zwischen Cl_2 und W. oder eine Veränderung von Cl allein. Für die B. eines Zwischenproduktes spricht das Auftreten einer nebelbildenden Substanz, bevor HCl gebildet worden ist. S. auch MELLOR (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 53; *C.-B.* **1904** I, 1058); CHAPMAN u. BURGESS (*Chem. N.* **91**, 49; *C.-B.* **1905** I, 658; *Proc. Chem. Soc.* **22**, 37; *C.-B.* **1906** I, 813). — Feuchtes Chlor ist gegenüber dem H aktiver, wenn es zuvor dem Lichte oder an einer Stelle elektrischen Entladungen ausgesetzt ist. Diese Aktivität nimmt nach der Exponentialgleichung $x = x_0 e^{-\alpha t}$ ab. Der Zahlenwert der Konstanten α ist ungefähr 2.2. MELLOR (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 140, 196; *C.-B.* **1904** II, 290, **1905** I, 206). — Ein Gemisch von H und Cl, welches die Induktionsperiode überschritten hat, kann wieder inaktiv gemacht werden, wenn man das Gasgemisch mit W., HCl, HOCl oder Chlorwasser schüttelt. BURGESS u. CHAPMAN (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 52, 164; *C.-B.* **1904** I, 1057, II, 395). — Über eine zusammenfassende Übersicht über die Untersuchungen, die seit W. CRUICKSHANK (1801) die Vereinigung von Cl und H zum Gegenstande hatten, s. H. B. DIXON (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 145; *C.-B.* **1906** I, 1139). Die Erklärung von PRINGSHEIM für die DRAPER'sche Beobachtung ist nach DIXON nicht richtig. Neue Versuche von CHAPMAN u. BURGESS zeigen, daß die Ursache für die anfängliche Verzögerung der Rk. in Spuren von Verunreinigungen zu suchen ist; der Einfluß solcher Verunreinigungen (wie NH_3) wird näher erläutert. DIXON. — S. auch BURGESS u. CHAPMAN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 191). — Die Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas ist ähnlich wie die auf Chlorwasser und besteht darin, daß die Geschwindigkeit der Verbindung der beiden Bestandteile durch das Licht erhöht wird. OSTWALD (*Grundlagen der anorg. Chemie* **1900**, S. 188). Über die photochemische Induktion des Cl s. auch V. MEYER (*Ber.* **26**, (1893) 428), nach welchem die Explosionstemp. teils von geringen Beimengungen, teils von der Beschaffenheit der Glasoberfläche abzuhängen scheint. — Ein Gemenge gleicher Volumen von reinem Cl und H blieb nach GAUTIER u. HELIER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1128, 1267) sowohl trocken als auch feucht im Dunkeln durch 15½ Monate vollkommen unverändert. Selbst bei Sonnenlicht wird, im Falle keine Explosion eintritt, erst nach einigen Minuten das Maximum der Aktivität erreicht. S. auch STORCH (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 8); VERNON (*Chem. N.* **63**, (1891) 67).

Bei der Verpuffung eines Gemenges von Cl, O und H bildet sich erst dann W., wenn das vorhandene Cl nicht hinreichend ist, um sich mit dem H zu HCl zu vereinigen; bei der Einw. des Lichtes bildet sich nur HCl unter allen Bedingungen. K. BÖTSCH (*Ann.* **210**, (1881) 207). S. auch G. SCHLEGEL (*Ann.* **226**, (1884) 133) über die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Chlor und Sauerstoff. (Vgl. S. 65 bei Cl, Chemisches Verhalten, 10). Die Beobachtung von BÖTSCH wurde durch HARKER (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 673) bestätigt. Nach letzterem spielt bei der Rk. zwischen Cl und H der Feuchtigkeitsgrad des Gasgemisches eine wesentliche Rolle. Eine über P_2O_5 getrocknete Mischung der Gase bedurfte einer 25-mal so intensiven Beleuchtung, um zu verpuffen, als im feuchten Zustande.

Beim Brennen einer H-Flamme im Cl-Strome leuchtete der Auerstrumpf in außerordentlich blendendem, grünlichem Lichte, ohne daß er chemisch verändert wurde. C. KILLING (*J. f. Gasbel.* **50**, 90; *C.-B.* **1907** I, 854). — Die Temp. der Chlorknallgasflamme liegt ein wenig höher als die der BUNSEN-Flamme. FREDENHAGEN (*Ann. Phys.* **20**, 133; *C.-B.* **1906** II, 158).

Auch wenn man einen bis zu 150° erhitzten Ziegelstein oder einen brennenden Körper in das Chlorknallgas bringt, wenn man dasselbe durch ein glühendes Rohr leitet oder den elektrischen Funken hindurchschlagen läßt (vgl. unten), erfolgt die Vereinigung unter heftiger Explosion. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die Verpuffung durch den elektrischen Funken zeigt sich noch bei 24facher Verdünnung als ein blitzähnliches Leuchten, auch 1 Vol. Chlorknallgas mit 18 Vol. Sauerstoff gemischt, bleibt dadurch noch entzündlich. H. DAVY. BLUNDELLS Angabe, daß Platinschwamm die Verb. einleite, widersprechen DÖBEREINER u. FARADAY. —

Über die B. von HCl beim Leiten von getrocknetem Wasserstoff über mit Chlor gesättigte Holzkohle s. MELSENS (*Compt. rend.* **76**, (1873) 92) (vgl. auch S. 63 bei Chlor, Chemisches Verhalten). Nach E. HOPPE (*D. R.-P.* 166598 (1903); *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1943) bringt man das Gemisch von H und Cl in feuchtem Zustande mit durch W. in der Wärme zersetzlichen Metallchloriden in der Wärme in Wechselwirkung. Bei Anwendung von $ZnCl_2$ verläuft die Rk. nach: $ZnCl(OH) + Cl + H = ZnCl_2 + H_2O, ZnCl_2 + H_2O = ZnCl(OH) + HCl, ZnCl(OH) + H_2O = Zn(OH)_2 + HCl$.

Nach JORISSEN u. RINGER (*Chem. Weekbl.* **2**, 41; *C.-B.* **1905** I, 501, 1078) wurde zuerst durch Radiumstrahlen keine Einw. auf Chlorknallgas bemerkt. Bei späteren Versuchen (*Ber.* **38**, (1905) 899; **39**, (1906) 2093) wurde aber eine B. von HCl beobachtet. In 33 Stunden wurden durch zwei Radiumpräparate nebeneinander 1.13 ccm Chlorknallgas zur Verb. gebracht.

Der Temperaturkoeffizient der EMK. der Chlorknallgaskette ist zwischen 0° und 36° —0.000855. Die elektromotorische Kraft rührt nach J. AKUNOFF (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 354; *C.-B.* **1901** I, 83) von der B. von HCl aus Cl und H her und nicht, wie E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **6**, 573; *C.-B.* **1900** II, 153) annimmt, von der B. von W. aus H und der aus dem Cl entstandenen HOCl bzw. aus deren O. Vgl. auch E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **7**, 750; *C.-B.* **1901** II, 452). — Für die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette hat E. MÜLLER (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 158) für die verschiedenen Konzz. an HCl folgende Werte beobachtet:

Normalität der HCl	1/1	1/10	1/100	1/1000
Elektromotorische Kraft	1.3660	1.4849	1.5460	1.5868 Volt.

Mit Berücksichtigung der teilweisen Dissoziation ergeben sich, wenn der Dissoziationsgrad für $\frac{n.}{1}$ HCl 0.78 gesetzt wird, die Werte für die Konzz. an $H^{\cdot}$ und Cl' 1/1, 1/10, 1/100 resp. 1/1000 1.3532, 1.4771, 1.5937 resp. 1.7118. Die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung überschreiten die Beobachtungsfehler, was vielleicht auf die Nichtberücksichtigung der B. von Trichlorion bei der Rechnung zurückzuführen ist. Vgl. auch NERNST (*Göttinger Nachr.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906** II, 397). Für Chlorknallgas fand sich der Durchgang der Elektrizität von dem Werte der EMK., Oberfläche der Elektroden und ihrem Abstand voneinander, sowie von Temp. und Druck der Explosion abhängig. DE HEMPTINNE (*Z. physik. Chem.* **12**, 244; *J. B.* **1893**, 177). — Für die B. von HCl aus H und Cl wurden von DOLEZALEK (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 334) Daten bei 30° gefunden, indem die elektromotorische Kraft einer Chlorelektrode und einer Wasserstoffelektrode gegeneinander gemessen wurden, welche in Chlorwasserstoffsäure von bestimmter HCl-Spannung tauchten. Aus diesen Daten berechnet HABER (*Thermodynamik technischer Gasreaktionen* **1905**, S. 89) den Wert der Reaktionsenergie für die B. eines Mols HCl und daraus die Wärmetönung für die B. von HCl zu 22428 cal. in genügender Übereinstimmung mit den kalorimetrisch ermittelten Werten von THOMSEN.

Die *Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor* wurde bestimmt zu:

	THOMSEN	FAVRE u. SILBERMANN	ABRIA
(H,Cl)	22001 cal.	23783 cal.	24010 cal.

s. J. THOMSEN (*Ber.* **4**, (1871) 941; *Thermochemische Untersuchungen* (1882) Bd. II, 20); ABRIA (*Compt. rend.* **22**, (1846) 372); FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 357).

2. *Durch Einwirkung von Chlor auf Wasserstoffverbindungen.* — Cl zersetzt vermöge seiner großen Affinität zum Wasserstoff sämtliche Wasserstoffverbb., mit Ausnahme des HFl. — Das W. wird nicht im Dunkeln zersetzt, langsam im zerstreuten Lichte, schneller in der Glühhitze, indem man Cl mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr leitet, wobei sich O entwickelt. Ist neben Cl und W. noch ein oxydierbarer Körper vorhanden, wie B, P, S, Se, J, H_3PO_3, SO_2 oder eine oxydierbare Kohlenstoffverbindung, so erfolgt unter Oxydation derselben die Zersetzung des W. und B. von HCl sehr leicht.

Bezüglich der umkehrbaren Rk. $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$ s. S. 51 bei Chlor, DEACON-Verfahren und BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 111). Nach R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 74) kann diese Rk. bis zur völligen Umsetzung des Chlors in HCl-Gas dadurch geleitet werden, daß man dem Reaktionsgemische dauernd den Sauerstoff entzieht. Zu diesem Zwecke wird das Gasgemisch über glühende Kohle

geleitet, die Umsetzung verläuft dann nach: $2Cl + H_2O + C = CO + 2HCl$. S. auch Naumann u. Mudford (*Ber.* **30**, (1897) 347).

Cl verbindet sich bei gewöhnlicher Temp. mit dem H des Phosphor- und Arsenwasserstoffs, des H_2S, HJ und des NH_3. Gay-Lussac u. Thénard. Es scheidet aus vielen organischen Verbb. einen Teil des H als HCl ab, wobei meist ein dem ausgetretenen Cl gleiches Vol. Cl in die organische Verb., ein Chlorsubstitutionsprod. bildend, eintritt. — Es zersetzt bei Rotglühhitze die organischen Verbb. unter B. von HCl, welche sämtlichen H enthält, und von CO_2 oder CO, welche sämtlichen O der organischen Substanz enthalten. A. Mitscherlich (*Pogg.* **130**, 536; *J. B.* **1867**, 855).

3. *Durch Einwirkung von Wasserstoff auf Chlorverbindungen.* — Durch Einw. von H auf viele Chlorverbb. erfolgt B. von HCl bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp., namentlich beim Erhitzen von PCl_5 im Wasserstoffstrom, bei der Reduktion von Metallchloriden (s. diese) durch H. — KCl und NaCl werden durch H bei Rotglut zu HCl und Metall zerlegt. Spring (*Ber.* **18**, (1885) 344).

4. *Durch gegenseitige Einwirkung von Wasserstoffverbindungen und Chlorverbindungen.* — W. zersetzt unter B. von HCl die Chlorverbb. der Metalloide und mancher Metalle. KCl wird durch W.-Dampf unter HCl-B. zersetzt, und zwar um so energischer, je weniger KOH sich schon gebildet hat. Für eine Temp. unter 400° müssen mindestens auf 1 T. KOH noch 7 Teile KCl vorhanden sein, damit das Gemisch sich noch zersetze. Bei NaCl liegt die Grenze der Rk. zwischen 7 und 8NaCl auf 1NaOH. Spring (*Ber.* **18**, (1885) 344). — So wird $PbCl_2$ bei 110° durch W.-Dampf unter HCl-B. zersetzt. Spring. — Phosphorwasserstoff zersetzt PCl_5 und mehrere Metallchloride, so wirken auch H_2S und HJ; wasserstoffhaltige organische Verbb. erzeugen mit den Chloriden des P und S und anderen Chlorverbb. HCl; chlorhaltige organische Verbb. bilden HCl, wenn sie mit überschüssiger HJ erhitzt werden. — Über die B. von freier HCl: durch Einw. von Asparaginsäure auf NaCl s. D. Berthelot (*Compt. rend.* **109**, 801; *J. B.* **1889**, 20), bei der Einw. von konz. NaCl-Lsg. auf in W. unl. organische Säuren s. H. Ditz (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 833, 844, 857).

b) *Darstellung.* 1. *Aus NaCl und H_2SO_4.* — Man erwärmt in einem Gasentwicklungsapparat Kochsalz und H_2SO_4 im Verhältnis von $1NaCl : 1H_2SO_4$. Die H_2SO_4 wird vorher mit einem Drittel des Gewichts W. verdünnt und das Gemisch abgekühlt zum NaCl gegeben. Das durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Gas fängt man über Hg auf. Bei dieser Verdünnung der konz. H_2SO_4 entwickelt sich in der Kälte kaum Gas, beim Erwärmen eine reichliche Menge, doch geht ein Teil desselben erst beim Sieden der Masse als heißer HCl-Dampf über. Mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ W. verd. konz. H_2SO_4 entwickelt schon in der Kälte Gas, schäumt beim Erwärmen wenig und läßt das HCl-Gas meist frei von W.-Dampf entweichen. Konz. H_2SO_4 wirkt zu heftig, auch steigt die sehr zähe Masse beim Erwärmen leicht über. Dichtes Steinsalz in groben Stücken wird weniger stürmisch zersetzt. — Bei 2NaCl auf $1H_2SO_4$ wird auch bei starkem Erhitzen nicht die theoretische Menge der HCl entwickelt, der Rückstand ist ein Gemenge von $NaHSO_4$ und NaCl. Bei obigem Verhältnis (100 T. NaCl auf 170 T. konz. H_2SO_4) erfolgt dagegen die Zers. vollständig bei geringer Hitze, auch läßt sich der nach dem Erkalten halbflüssige Rückstand leicht ausleeren. Vgl. Geiger (*N. Tr.* **3**, 1, 462; **4**, 2, 462); Wittstein (*Repert.* **63**, 225); Gregory (*Ann.* **41**, (1842) 375).

2. *Aus rauchender HCl und H_2SO_4.* — Einen regelmäßigen Strom von HCl-Gas erhält man nach einem von P. W. Hofmann (*Ber.* **1**, (1868) 272) gemachten Vorschlag, indem man konz. H_2SO_4 in rauchende HCl eintropfen läßt. [Es empfiehlt sich hierzu für Laboratoriumszwecke die Anwendung eines Glaskolbens mit eingeschliffenem, hohlem Glasstöpsel mit Tropftrichter und seitlichem Ableitungsrohr. Ditz.] Es beginnt sogleich unter geringer Wärmeentw. eine sehr regelmäßige Entw. von HCl, die erst aufhört, wenn die Fl. im Kolben das spez. Gew. 1.566 erreicht hat, wo sie dann nur 0.32 % HCl zurückhält. P. W. Hofmann. Das von R. Hasenclever (*Dingl.* **211**, (1874) 195; **222**, (1876) 253, 256; *Ber.* **7**, (1874) 2; **9**, (1876) 1070) modifizierte Verfahren von Hofmann dient zur Gewinnung eines H_2SO_4-freien Gemisches von HCl und Luft bei der Durchführung des Verfahrens von Deacon-Hurter. (Vgl. S. 51.) — Das nach dem Hofmann'schen Verfahren entwickelte Gas ist

bei arsenhaltigem Material in allen Stadien arsenhaltig und bei Gehalt der H_2SO_4 an Nitrose auch chlorhaltig. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 64). S. auch F. W. KÜSTER u. F. ABEGG (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, (1905) 89; *C.-B.* **1906** I, 886), welche einen Apparat zur Darst. von HCl in einem gut regulierbaren Strom angeben. — Bei Anwendung von roher Salzsäure setzt man zu dieser $FeSO_4$ zu, um den HCl chlorfrei zu erhalten. VANDENBERGHE (*Maandbl. naturw.* **22**, 35; *J. B.* **1898**, 378).

3. *Aus NH_4Cl und H_2SO_4.* — Die Zers. von NH_4Cl-Stücken durch H_2SO_4 in einem besonders konstruierten Gasentwicklungsapparat empfiehlt L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 467). Für den gleichen Zweck haben auch R. WOLLNY (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 215) und GWIGGNER (*Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 1308) Apparate angegeben.

4. *Aus Carnallit und H_2SO_4.* — Nach G. NEUMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 342) geschieht die Darst. von HCl-Gas am besten aus Carnallit und konz. H_2SO_4 in konstant wirkenden Gasentwicklungsapparaten. Die Entw. ist sehr gleichmäßig und dauert bei Anwendung von 0.5 kg Carnallit 2 bis 3 Tage.

B. *Flüssiger Chlorwasserstoff.* — Gasförmiger HCl wird durch gleichzeitige Anwendung von Kälte und Druck leicht verflüssigt, erstarrt aber selbst bei —110° nicht. FARADAY.

C. *Fester Chlorwasserstoff.* — Fl. HCl erstarrt noch nicht bei —102°, erstarrt aber bei —115.7°. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **5**, 127; *J. B.* **1884**, 179).

D. *Wässerige Chlorwasserstoffsäure.* — HCl-Gas verdichtet sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Nebeln wss. HCl; es wird schnell vom Eise unter Schmelzung desselben absorbiert, noch schneller vom W. unter starker Wärmeentw. Auch im Kristallwasser geschmolzener Borax, $MgSO_4$ oder Na_2SO_4 absorbieren HCl aus Gasgemengen. BUNSEN (*Gasometr. Methoden, Braunschweig,* **1857**, 96). — Zur Darst. wss. HCl leitet man das nicht getrocknete, aber gewaschene HCl-Gas in W., läßt jedoch, wegen Gefahr des Zurücksteigens, das Gasleitungsrohr nicht oder nur einige Millimeter tief eintauchen. Auch dienen WELTER'sche oder andere Sicherheitsröhren, diese Gefahr zu beseitigen.

E. *Technische Darstellung.* — Fabrikmäßig gewinnt man wss. HCl als Nebenprod. der Darst. von Na_2SO_4. Man erhitzt 2 Mol. Kochsalz mit 1 Mol. H_2SO_4, welches man als Schwefelsäure von 60° Bé anwendet, in gußeisernen Schalen (Pfannen), wobei etwa 70% der Salzsäure entweichen, überträgt das breiartige Gemisch in Calciniröfen, in denen es bis zur B. von neutralem Sulfat erhitzt wird. Die Pfanne wird von außen geheizt, der Ofen entweder nur durch offenes Flammfeuer oder teilweise oder ganz durch indirekte Hitze. (Muffelöfen.) Das in beiden Perioden entweichende HCl-Gas (Pfannen- und Muffelgas) läßt man durch sehr lange irdene Röhren streichen, welche sie in steinerne Tröge oder in Steinzeugballons (Thonflaschen, Bombonnes, Tourilles) so führen, daß das HCl-Gas über das darin befindliche W. streicht. Oder man bewirkt die Absorption des Gases durch W in Kondensationstürmen — zuerst von GOSSAGE (1836) —, welche aus geteerten Sandsteinplatten zusammengefügt und mit Koksstücken gefüllt sind und in welchen W. über den Koks rieselt. Häufig wendet man beide Verdichtungsweisen nacheinander an, wodurch es gelingt, bis zu 99.27% des erzeugten Salzsäuregases, meist als Salzäure von 21° Bé zu verdichten. Siehe SCHRADER (*Dingl.* **170**, (1863) 183); LUNGE (*Dingl.* **188**, (1868) 322); BALARD (*Rapports du jury internat. de l'expos. de 1867, Paris* **1868**, 7, 42); LASCHE (*Z. angew. Chem.* **6**, (1894) 610); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **6**, (1894) 615).

Nach VOLNEY (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 820) erfolgt die Einw. der konz. H_2SO_4 auf NaCl bei 18° nach: $2NaCl + 2H_2SO_4 = NaH_3(SO_4)_2 + HCl + NaCl$. Nach Beendigung dieser Rk. erfolgt eine weitere Gasentw. erst beim Erhitzen, und zwar unter Zers. des Polysulfats nach: $NaH_3(SO_4)_2 + NaCl = 2NaHSO_4 + HCl$.

HCl wird als Nebenprod. auch gewonnen bei der Darst. von Na_2SO_4 nach dem Verfahren von HARGREAVES u. ROBINSON. S. diesbezüglich wie überhaupt über die techn. Darst. von Salzsäure LUNGE, *Sodaindustrie,* Bd. II, (1894), S. 203 ff. und TH. MEYER, *Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure, Halle* **1907**. (Vgl. auch bei Na_2SO_4, Bd. II, 1, S. 322.) Die Rk. erfolgt nach $2NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$. Man verwendet vorteilhaft ein Gemisch von 3/4 Siedesalz und 1/4 Steinsalz, welches durch ein besonderes Verfahren in Form poröser Ziegel gebracht wird. Diese werden in zu einer Batterie vereinigten gußeisernen Zylindern mit dem in diese eintretenden Gemisch von Kiesröstgas und Wasserdampf in Rk. gebracht. Über die Theorie des Prozesses s. G. KEPPELER *Chem. Ind.* **28**, (1905) 173).

Über die Theorie der Salzsäurekondensation s. F. HURTER *J. Soc. Chem. Ind.* **1885**, 639; **1887**, 707; **1893**, 226; *J. B.* 1889, 2645). Er gibt auch Tabellen an, welche die bei der B. einer Säure von bestimmter Stärke freiwerdenden Kalorien und die dabei eintretende Temperaturerhöhung anzeigt, ferner über die Maximalspannung des Wasserdampfes bei Ggw. von Salzsäure in mm Hg, für verschiedene Tempp. und für die Berechnung der stärksten Säure, die man aus Gas von bestimmter Zus. unter gegebenen Bedingungen verdichten kann. S. auch LUNGE (a. a. O.).

Vorschläge zur Darst. von HCl aus NaCl durch Erhitzen mit Wasserdampf bei Zusatz von SiO_2, Thonerde usw. wurden in der Technik nicht durchgeführt. S. GORGEU (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1164); KAYSER PATENT-CO.-NEW JERSEY (*D. R.-P.* 63223 (1891); *J. B.* **1892**, 2698); BOLTON (*Dingl.* **260**, (1886) 235). — Nach J. TOWNSEND (*Chem. Ind.* **1880**, 168; *J. B.* **1880**, 1294) soll $MgSO_4$ und NaCl in einer Retorte auf 210° im Dampfstrome erhitzt werden. — Nach MILLS (*Engl. P.* 4661 (1891)) soll geschmolzenes NaCl durch Wassergas zersetzt werden in einem nach dem Prinzip der Konverter konstruierten Apparat. CO und H sollen unter dem Einflusse des NaCl W. im naszierenden Zustande geben, welches NaCl unter B. von HCl zersetzt.

Über Darst. von Salzsäure aus $MgCl_2$ s. CLEMM (*Dingl.* **173**, (1864) 126), aus $CaCl_2$ PELOUZE (*J. Chim. méd.* [4] **6**, 197; *J. B.* **1860**, 691; *Compt. rend.* **52**, (1861) 1267), aus $BaCl_2$ und H_2SO_4 KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 394). — Über Vorschläge zur Darst. von HCl aus $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl s. auch bei Technische Darst. von Chlor und die dort angegebene Literatur, S. 53 u. 54. — Die Vorschläge zur Darst. von HCl aus $MgCl_2$ teilt ESCHELLMANN (*Chem. Ind.* **12**, (1889) 2, 25, 51) ein: 1. Erhitzen des $MgCl_2,6H_2O$ unter Zufuhr von Wasserdampf. 2. Mischen von $MgCl_2$ mit solchen Salzen, die erst bei hoher Temp. ihr W. verlieren und Erhitzen der Mischung. 3. Erhitzen des $MgCl_2,6H_2O$ mit direkter Flamme unter Zufuhr von Wasserdampf. S. auch ESCHELLMANN (*Ber.* **13**, (1882) 264); RAMDOHR, BLUMENTHAL & CO. (*Ber.* **13**, (1882) 2639); KALIWERKE ASCHERSLEBEN (*Dingl.* **257**, (1885) 298); DE WILDE (*D. R.-P.* 50155 (1889); *Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 57); MOND u. ESCHELLMANN (*Engl. P.* 17273 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 76). — Nach W. MOLDENHAUER (*Z. anorg. Chem.* **51**, 369; *C.-B.* **1907** I, 215) besteht bei der Einw. von W.-Dampf auf $MgCl_2$ zwischen 350° und 505° das Gleichgewicht $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl$, oberhalb 505° $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgO + 2HCl$. — Über die Darst. von HCl aus $CaCl_2$ s. auch SOLVAY (*Dingl.* **242**, (1881) 287); LUNGE u. ENZ (*Dingl.* **243**, (1882) 157); TWYNAM (*Engl. P.* 731 (1885)); JUNG u. STEUER (*D. R.-P.* 91205 (1896); *J. B.* **1897**, 483); SCHWARZ u. WEISHUT (*D. R.-P.* 96158 (1896); *J. B.* **1898**, 378). — Nach W. H. SEAMON (*Am. P.* 826614 (1906); *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 281) leitet man durch geschmolzenes $CaCl_2$ Acetylen, wobei HCl neben CaC_2 entsteht. — Aus NH_4Cl s. auch L. MOND (*Dingl.* **253**, (1884) 440); WITT (*D. R.-P.* 34395 (1885)). — Über die technische Darst. von HCl s. ferner LYTE u. TATTERS (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 1129; *J. B.* **1890**, 2675); NAHNSEN (*Ber.* **16**, (1883) 2777); DE HAËN (*D. R.-P.* 121886 (1900); *C.-B.* **1901** II, 67); ROBINSON (*Dingl.* **260**, (1886) 234); ROSENTHAL (*Dingl.* **257**, (1885) 539); KONTBER (*Monit. scient.* [4] **1**, (1887) 1215; *J. B.* **1887**, 2559); SCHEUER (*D. R.-P.* 123861 (1900); *C.-B.* **1901** II, 748); R. HAACK (*D. R.-P.* 126601 (1900); *C.-B.* **1901** II, 1372); K. OEHLER (*D. R.-P.* 136998 (1901); 165099 (1904); *C.-B.* **1902** II, 1350, **1905** II, 1651); TH. MEYER (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1295); BOSNISCHE ELEKTRIZITÄTS-A.-G., JAICE (*D. R.-P.* 158086 (1903); *C.-B.* **1905** I, 476); KONSORTIUM F. ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, NÜRNBERG (*D. R.-P.* 157043 (1903); 157044 (1903); *C.-B.* **1905**, 131, 132); W. E. EVERETTE (*Am. P.* 805009; *Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1283); F. J. HOPPE (*Franz. P.* 352419; *Chem. Ztg.* **29**, (1905) 993); W. THOMSON u. P. J. WORSLEY (*Engl. P.* 21945 (1894)); C. DREYFUS (*Engl. P.* 13827 (1895)); THE GENERAL CHEMICAL COMPANY IN NEW YORK (*Engl. P.* 9875 (1902)); S. TRIVICK (*Am. P.* 728335 (1902)); VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM (*D. R.-P.* 137906 (1900)); BALDO (*D. R.-P.* 87734 (1895)); HIPP (*Am. P.* 726533 (1902)). — Über die Darst. von Salzsäure aus Cl s. LORENZ (*Engl. P.* 25073 (1894)); H. u. W. PATAKY (*D. R.-P.* 114219 (1899)); E. HOPPE (*D. R.-P.* 166598 (1903); *C.-B.* **1906** I, 418). — HCl wird auch als Nebenprod. bei der Darst. verschiedener organischer Chlorverbb., wie Chlorbenzol, Chloressigsäuren, gewonnen.

F. a) *Reinigung.* — *Verunreinigungen der wässerigen Salzsäure, besonders der rohen: Schweflige Säure,* durch Gehalt der H_2SO_4 an dieser Säure, durch Wirkung der H_2SO_4 auf Fe oder auf organische Substanz des NaCl erzeugt. Durch $SnCl_2$, GIRARDIN (*J. Pharm.* **21**, 161; *J. prakt. Chem.* **6**, 81), durch $MnSO_4$, GAY-LUSSAC, oder durch H_2S nachzuweisen. Läßt sich nach DOMONTE (*Répert. Chim appl.* **1**, 406; *J. B.* **1859**, 102) zugleich mit etwa vorhandenem Cl durch Durchleiten von CO_2 beseitigen, ohne daß die Stärke der Salzsäure verändert wird. S. dagegen die Versuche von ROSCOE u. DITTMAR (vgl. S. 88) und BOLLEY (*C.-B.* **1860**, 672; *J. B.* **1860**, 96). — *Schwefelsäure.* Durch Gehalt des Gases an wasser-

freier H_2SO_4, gelangt vorzüglich in den letzten Ballons zur Absorption. P. W. Hofmann. — *Chlor*. Bei Gehalt der H_2SO_4 an Nitrosylschwefelsäure. Durch Kaliumjodidstärkekleister zu erkennen. — *Brom*. Von Wittstein (*Pharm. Viertelj.* **19**, 580) gefunden. — *Fluorwasserstoff*. Nach Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, (1858) 433). — Nach Hart (*Chem. N.* **48**, 193; *J. B.* **1883**, 280) liegt die Ursache der gelben Färbung der rohen Salzsäure häufig in einem *Selen*gehalte derselben. Th. Bayley (*Chem. N.* **48**, 236; *J. B.* **1883**, 280) führte die gelbe Farbe auf die Anwesenheit von *organischen Verbb.* zurück, ein Anonymus (*Chem. N.* **48**, 94; *J. B.* **1883**, 1533) auf einen Gehalt von *$FeCl_3$*. Letzteres wurde auch von Lecroy W. Mc. Cay (*Chem. N.* **48**, (1883) 169) gefunden neben etwas *Kupfer*. In der käuflichen Salzsäure wurden auch schon *Brom* (vgl. oben), *Jod, Thallium*, Crookes (*Dingl.* **170**, 155; *Wagners Jahresber.* **1863**, 264) gefunden.

Arsen. Schon Wackenroder (*Repert.* **46**, 225; **47**, 337), Dupasquier (*J. Pharm.* **27**, 717), Wittstein (*Repert.* **72**, 323) fanden As in käuflicher Salzsäure, welches sich darin als $AsCl_3$, Dupasquier, vorfindet (im Mittel 0.1 g $AsCl_3$ im kg, Houzeau), und aus arsenhaltiger H_2SO_4 stammt. – Arsenhaltige Salzsäure gibt im Marsh'schen Apparate Arsenflecken, sie gibt mit $SnCl_2$ einen braunen voluminösen Niederschlag von zinnhaltigem Arsen, noch bei 1 Milliontel Arsen. Bettendorff. Sie hinterläßt, mit HNO_3 abgedampft, Arsensäure, für sich verdunstet (auch im Vakuum bei 15° neben Natriumhydroxyd, Houzeau) keinen (arsenhaltigen) Rückstand. Fällt man das As durch H_2S und destilliert, ohne zu filtrieren, so enthält das Destillat noch As, weil das gefällte Arsensulfid in der Hitze durch die konz. Säure teilweise wieder zersetzt wird. Dupasquier. Kocht man, bis 1/3 übergegangen, so ist der Rückstand arsenfrei.

Man entfernt As aus Salzsäure von 1.123 spez. Gew. oder stärkerer durch Zusatz von $SnCl_2$ und Dest. des Filtrats. Bettendorf (*Z. Chem.* [2] **5**, 492). Man bringt HCl-Gas mit Lsgg. von $SnCl_2$ in Berührung in Waschtürmen oder Waschgefäßen. Harkort'sche Bergwerke u. Chemische Fabriken (*D. R.-P.* 109488 (1899); *C.-B.* **1900** II, 277). — Houzeau (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, 19; *J. B.* **1864**, 761) versetzt je 1 Liter mit 0.1 g $KClO_3$, destilliert und läßt den Dampf durch ein mit Kupferspänen, am oberen Ende mit Asbest oder Glasstücken gefülltes 0.5 Meter langes Rohr streichen, welches zwischen Kolben und Kühler liegt. Während des Destillierens tropft Salzsäure nach, welche im Liter 1 g $KClO_3$ enthält. Dabei bleibt das As als Arsensäure zurück, das freiwerdende Cl wird vom Cu gebunden. — Vgl. über den Arsengehalt der Salzsäure ferner: Glénard (*J. Pharm.* [3] **42**, 195); Otto (*Ann.* **100**, 39; *J. B.* **1856**, 743); H. Rose (*Pogg.* **105**, (1858) 573); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 448); Mayrhofer (*Ann.* **158**, (1871) 326); Zettnow (*Pogg.* **146**, (1872) 318); Bensmann (*Chem. Ztg.* **7**, (1883) 203). — Die nach Bettendorf erhaltene Säure ist immer zinnhaltig. H. Hager (*Pharm. C.-H.* **13**, 52; *J. B.* **1872**, 185). — Nach Duflos (Lunge, *Sodaindustrie*, 2. Aufl. **2**, (1894) 363) wird die Säure auf 1.13 spez. Gew. verdünnt, SO_2 durch Zusatz von etwas MnO_2 entfernt und in die Fl. nun blanke Kupferstreifen gebracht. Nach eintägiger Einw. bei 30° werden die Kupferstreifen blank geputzt und nochmals 1/2 bis 1 Tag in der Säure gelassen. Hierauf wird die Säure bei Ggw. einiger Schnitzel Kupferblech destilliert. Das Verfahren wird auch von Hager empfohlen; nach Beckurts soll das As hierbei nicht vollständig entfernt werden. Nach einem Vorschlage von Engel (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1139) wird zur Entfernung von As_2O_3 Kaliumhypophosphit zugesetzt; auch ein etwaiger Chlorgehalt wird so entfernt. Auch ein Zusatz von Kaliumthiosulfat soll zum Ziele führen. — Th. Diez (*N. Jahrb. Pharm.* **37**, 203; *J. B.* **1872**, 186) empfiehlt, die HCl mit H_2S zu behandeln. Nach Hargreaves u. Robinson (*Engl. P.* v. 29. 8. 1872) soll zur Entfernung des As der HCl noch vor der Kondensation H_2S beigemengt werden. — Leather (*Engl. P.* 2493 (1882)) entfernt As und H_2SO_4 durch Behandlung mit Baryumsulfid, d'Andria (*Engl. P.* 17908 (1887); *Chem. Ztg.* **13**, (1889) 630) verwendet gefälltes ZnS. S. auch Otto (*Ber.* **19**, (1886) 1903). — Nach Ducher (*Monit. scient.* [4] **3**, (1889) 1273) reinigt man mit Na_2S oder Sodarückständen. — H. Beckurts (*Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 684; *J. B.* **1884**, 1565) destilliert die HCl mit $FeCl_2$; die zuerst übergehenden 30% enthalten die Gesamtmenge des As, die weiteren 60% sind arsenfrei. S. diesbezüglich Lohmann (*Pharm. Ztg.* **34**, 1273). — Nach G. Friese (*Chem. Ind.* **19**, (1896) 487) wird das entwickelte HCl-Gas mit heißem W. oder Wasserdampf gewaschen, wobei das $AsCl_3$ zu As_2O_3 und HCl umgesetzt wird. Nach Beckurts u. Frerichs (*Chem. Ztg.* **1897**, *Rep.* 1) ist dieses Verfahren unbrauchbar. — Zur Darst. von arsenfreier HCl läßt man die mit $KClO_3$ versetzte Säure in mäßig erhitzte konz. H_2SO_4 einfließen. Das entweichende etwas chlorhaltige HCl-Gas wird durch konz. H_2SO_4 geleitet und dann durch W. absorbiert. Das noch vorhandene Cl wird durch Einleiten von SO_2-Gas reduziert. H. B. Bishop (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 178; Ref. *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1364). — Eine absolut arsenfreie Salzsäure erhalten Thorne u. Jeffers (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 118; *C.-B.* **1902** II, 11) auf folgendem Wege: Die arsenhaltige HCl wird auf D. 1.10 verdünnt, zum Sieden erhitzt, ein Stück vorher schwachgeglühte Kupfergaze in die Fl. gebracht und eine Stunde erhitzt. Man ersetzt dann das geschwärzte Kupfernetz durch ein frisches und wiederholt dies so oft, bis die Gaze auch nach einstündigem Kochen völlig blank bleibt. Die Fl. wird dann aus einer Retorte über ein neues Stück Kupfergaze destilliert. Das erste Fünftel des Destillats

wird verworfen, 100 bis 200 ccm der Fl. läßt man in der Retorte zurück. (Vgl. oben das Verfahren von DUFLOS.) S. auch WYLDE, KYNASTON u. BROOK (*Engl. P.* 17607 (1897); *J. B.* **1897**, 484); BOULOUVARD (*Engl. P.* 4609 (1899)). — Die FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, HÖCHST (*D. R.-P.* 164355 (1904)); *C.-B.* **1905** II, 1472) verwenden zur Reinigung von As Vanadoverbb., vgl. Bd. III, 2, 70, der VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM (*D. R.-P.* 179513, 179514 (1905); *C.-B.* **1907** I, 1081) Mineralöle. — S. auch ROHMER (*Ber.* **34**, (1901) 31); CANTONI u. CHAUTEMS (*Arch. phys. nat.* [4] **19**, 364; *C.-B.* **1905** I, 1481); LING u. RENDLE (*Analyst* **31**, 37; *C.-B.* **1906** I, 897); THORNE u. JEFFERS (*Analyst* **31**, 101; *C.-B.* **1906** I, 1631). — Zur Darst. ganz reiner Salzsäure setzt G. GIUDICI (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 408) der zur Entw. verwendeten H_2SO_4 eine kleine Menge $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ oder Braunstein zu und läßt das Gas durch Hg streichen. — CH. WIGG (*Ber.* **16**, (1883) 580) entfernt die H_2SO_4 durch $BaCl_2$ oder $SrCl_2$, SO_2 durch MnO_2. — Über die Entfernung von Cl aus HCl durch Hg s. auch HABER u. GRINBERG (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 218). Über die Entfernung von H_2SO_4 s. auch das Verfahren von R. HASENCLEVER (vgl. S. 50).

Stannochlorid geht zu Anfang der Dest. in die erste Waschflasche über, wenn die H_2SO_4 Zinn enthält. Aus solcher Salzsäure fällt H_2S braunes Stannosulfid. BERZELIUS (*Pogg.* **33**, (1834) 24). — *Ferrichlorid.* Findet sich nach KEMP (*J. B.* **1850**, 247) nur dann in der Salzsäure, wenn man auf 1NaCl weniger als $1H_2SO_4$ anwandte. Es geht nach OTTO (*Lehrbuch*, 4. Aufl., 2, 1 690) beim Rektifizieren gegen Ende mit über, läßt sich nicht durch Zusatz von Zn oder $SnCl_2$, dagegen durch Zusatz von Phosphorsäure zurückhalten. Vgl. MC. CAY (a. a. O.). — *Feuerbeständige Stoffe* bleiben beim Abdampfen zurück. Aber auch reine Säure, welche, in der Platinretorte verdampft, keinen Rückstand hinterläßt, verdichtet beim Abdampfen in offenen Gefäßen in der Luft befindliche Stoffe und hinterläßt gelben, häufig eisenhaltigen Rückstand. STAS.

b) *Aufbewahrung und Transport.* — In Glas- oder Thonflaschen, manchmal in größeren Gefäßen aus Guttapercha, Eisengefäßen mit Hartgummifutter, oft in großen Thongefäßen. (Näheres s. LUNGE, *Sodaindustrie*, II, 364.) [Die Schwierigkeit der Aufbewahrung großer Salzsäuremengen bei eintretender Überproduktion führt manchmal wegen Mangels geeigneter, genügend großer Gefäße zu Übelständen. DITZ.]

III. Physikalische Eigenschaften. A. *Gasförmiger Chlorwasserstoff.* — Farbloses Gas, raucht an feuchter Luft, riecht sauer und erstickend. — *Dichte.* — 1.23 DALTON, 1.278 BIOT u. GAY-LUSSAC, 1.2555 BUFF, 1.2844 THOMSON. Nach der Methode von BUNSEN bestimmt bei 17 bis 20° 1.26409, bei 50° 1.25714, bei 100° 1.25652. C. v. THAN u. A. HALÁSZ (*Ber.* **21**, (1888) 659; **22**, (1889) 168; *J. B.* **1884**, 61; **1888**, 126; **1889**, 356). — D. 1.2692, A. LEDUC (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 1; *J. B.* **1898**, 23). Nach J. M. CRAFTS (*Compt. rend.* **90**, (1880) 309) wurde bei der höchsten Temp. des PERROT'schen Ofens eine normale D. für HCl gefunden. S. auch V. MEYER (*Ber.* **13**, (1880) 2019). — Nach H. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 354) ist $D.^{-77.1}$ 1.197, während der normale Wert 1.258 beträgt. — 1 Liter HCl hat bei 0° und 760 mm im Mittel 1.6398 g, GUYE u. TER-GAZARIAN (*Compt. rend.* **143**, 1233; *C.-B.* **1907** I, 690); nach LEDUC 1.6407 g. S. auch D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **144**, (1907) 269).

Das Gas ist nicht atembar und nicht brennbar; löscht ein brennendes Licht aus, doch zeigt die Flamme vor dem Verlöschen einen grünen Saum.

Thermisches Verhalten. — Die *spez. Wärme* des HCl-Gases ($H_2O = 1$) ist nach REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 1; *J. B.* **1863**, 83) 0.1852; das Verhältnis zwischen der spez. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen ist 1.398, MÜLLER (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 94), nach STRECKER (*Wied. Ann.* **17**, 85; *J. B.* **1882**, 112) bei 20° 1.389, bei 100° 1.400. — Nach STRECKER ist die spez. Wärme bei konstantem Volumen 0.175 (Luft = 0.1684). — Über die Bildungswärme von HCl s. S. 78. Über die Neutralisationswärme vgl. S. 94 bei wss. HCl; über Lösungswärmen s. unten bei Löslichkeit und S. 87 bei wss. HCl.

Optisches Verhalten. — Über die Absorption des Lichtes durch HCl s. SCHÖNN (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 267), über die Refraktion MASCART (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321). — Nach BLECKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284) ist der Brechungsindex (n) des gasförmigen HCl 1.000449, daraus berechnet sich $\frac{n-1}{d} = 0.277$, $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d} = 0.185$; nach DULONG (*Ann. Chim. Phys.* [2] **31**, (1826) 154) 0.1839, nach MASCART 0.1830. Vgl. J. W. BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **7**, (1891) 25). S. auch GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] **36**, (1868) 311). — Nach K. ÅNGSTRÖM u. W. PALMAER (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1893**, 389; *J. B.* **1893**, 298) besitzt HCl einen viel stärkeren Absorptionsstreifen im ultraroten Spektrum als Cl. — HCl

absorbiert Wärmestrahlen. TYNDALL (*Phil. Trans.* **152**, (1862) I, 59). — Der Absorptionsstreifen liegt bei 3.41 μ (ÅNGSTRÖM u. PALMAER), 3.68 μ (JULIUS). Siehe KAYSER (*Handb. d. Spektroskopie* **3**, (1905) 367).

Löslichkeit. — Über die Löslichkeit von HCl in W. s. bei wss. Salzsäure, S. 88 ff. Nach PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 135; *J. B.* **1851**, 504) löst 1 Volum A. (D. 0.836) 327 Volumen HCl-Gas bei 17°, dehnt sich dabei auf 1.324 Volumen aus und hat dann D. 1.005. HCl wird auch von Methylalkohol, Eisessig, Ae., Benzol, Hexan, Xylol gelöst. — J. KABLUKOFF (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 429; *Wied. Ann.* Beibl. **15**, (1891) 775) bestimmte die elektrische Leitfähigkeit von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Lsgg. in Benzol, Xylol und Hexan leiten äußerst schlecht. Die Lsgg. in Ae. und Amylalkohol zeigen eine Verminderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Die Lsg. in Xylol leitet etwa fünfmal schlechter als die ätherische Lsg., die Benzol-Lsg. noch schlechter. Die größte Leitfähigkeit hatten die Lsgg. in Methylalkohol. Bei den Lsgg. in Äthylalkohol wird die Leitfähigkeit durch Zufügen von W. beträchtlich gesteigert. In Äther verliert HCl seine Eigenschaften und entwickelt aus Marmor kein CO_2, mit Na und Mg keinen Wasserstoff. In einer Lsg. in 60%igem A. ist die Acidität der HCl etwa dreimal so groß als die der H_2SO_4. KABLUKOFF (*Ber.* **25**, 152; *J. B.* **1892**, 430). Nach J. TRAUBE (*Ber.* **25**, (1892) 2524) dissoziiert HCl in einer Lsg. in Isoamylalkohol fast gar nicht. — Das molekulare Leitvermögen von HCl in Aceton beträgt 1.29 bis 2.21. G. CARRARA (*Gazz. chim. ital.* **27**, I, 207; *J. B.* **1897**, 273). — Bei 18° löst Benzol etwa 2 Gew.-% HCl; diese Lsg. hat kein Leitvermögen. FALK u. WATERS (*Am. Chem. J.* **31**, 398; *C.-B.* **1904** I, 1476).

Die *molekularen Lösungswärmen* des HCl:

	HCl-Gehalt in %	Molekulare Lösungswärme
in Methylalkohol	0.26 bis 11.03	16.49 bis 11.05 Kal.
„ Äthylalkohol	0.24 „ 9.88	17.13 „ 11.13 „
„ Propylalkohol	0.27 „ 4.61	19.21 „ 10.68 „
„ Isobutylalkohol	0.40 „ 3.49	17.94 „ 11.85 „

Die Lösungswärme bei HCl wird hauptsächlich durch Adhäsionswirkungen und nur zum kleinen Teile (3 bis 4%) durch den Wärmeeffekt der elektrolytischen Dissoziation bestimmt. TIMOFEJEW u. BRYLIK (*Iswiestja d. Kiewer Polytechn. Inst.* **1905**, 1; *C.-B.* **1905** II, 431).

Über die Lösungswärme von HCl in Äthylalkohol s. auch BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 347; *J. B.* **1876**, 82). Über die Wärmeentbindung bei der Absorption von HCl durch W., A. etc. s. A. C. CHRISTOMANOS (*Ber.* **10**, (1877) 1645). — Die Absorption von gasförmigem HCl in wasserfreiem Ae. und die Löslichkeit von Ae. in wss. Salzsäure wurde von J. SCHUNCKE (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 631) bestimmt. Bei einer Temp. von T° und mittlerem Barometerstand enthält 1 g der Lsg. in Äther g HCl:

T°	HCl g	T°	HCl g	T°	HCl g	T°	HCl g
—9.2	0.3751	+0.4	0.3553	+11	0.2980	+21	0.2435
—9	0.3749	+1	0.3520	+12	0.2925	+22	0.2381
—8	0.3742	+2	0.3470	+13	0.2871	+23	0.2327
—7	0.3732	+3	0.3420	+14	0.2822	+24	0.2273
—6	0.3718	+4	0.3365	+14.8	0.2773	+25	0.2218
—5	0.3700	+5	0.3310	+15	0.2762	+26	0.2164
—4	0.3680	+6	0.3255	+16	0.2707	+27	0.2110
—3	0.3658	+7	0.3200	+17	0.2652	+28	0.2056
—2	0.3630	+8	0.3145	+18	0.2600	+29	0.2001
—1	0.3600	+9	0.3090	+19	0.2544	+30	0.1947
0	0.3560	+10	0.3035	+20	0.2490		

Die Versuchsergebnisse von SCHUNCKE behandelt F. JÜTTNER (*Z. physik. Chem.* **38**, 56; *C.-B.* **1901** II, 614) vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes. — Nach BERTHELOT (1880) findet zwischen Äthylalkohol und HCl keine Rk. statt. Nach VILLIERS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, 72; *J. B.* **1880**, 598) wirkt HCl bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam ein. Nach CAIN (*Chem. N.* **73**, 82; *J. B.* **1897**, 1185) findet bei 17tägiger Einw. bei 0° oder 15tägiger bei 15° keine Rk. statt. Dieselbe beginnt wahrscheinlich erst bei 20 bis 25°. Eine gesättigte Lsg. von HCl in A. enthält 39.06% HCl bei 10°. — Bei gewöhnlicher Temp. scheint HCl nicht auf Ae. einzuwirken, merklich aber bei 44° und 100°. VILLIERS. — O. SCHÖNROCK (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 29) hat die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene* in Lsgg. des HCl bestimmt. Aus den Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln (W., Amyläther, Amylalkohol, Äthylalkohol) ist zu ersehen, daß allgemein die spez. Drehung mit zunehmender Konzentration abnimmt. Ein spez. Einfluß der elektrolytischen Dissoziation im W. ist hingegen nicht zu erkennen. Nach W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 680; **65**, (1894) 20; *J. B.* **1889**, 327; **1894**, 181) ist die *Molekularrotation* des HCl 2.261, das Drehungsvermögen in Isoamylalkohol 3.286, in Äthylalkohol 3.365. S. auch JAHN (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 280); WACHSMUTH (*Wied. Ann.* **44**, (1891) 377). — Das HCl-Gas wird von Holzkohle absorbiert. Der Absorptionskoeffizient schwankt je nach der Holzart und Kohlenprobe. 1 cm³ Kohle absorbiert 165 cm³ HCl. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 110). Die Kondensationswärme ist dabei für 1 Mol. HCl 10000 cal., während die Lösungswärme in W. 17479 cal. beträgt. S. auch DE SAUSSURE (*Bibliothèque Britannique* **49/50**, 1812; *J. B.* **1874**, 111). — HCl löst sich in fl. Äthan. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **38**, (1905) 3837). — Die Lsg. von HCl in fl. Stickstoffperoxyd hatte eine unmeßbare elektrolytische Leitfähigkeit. FRANKLAND u. FARMER (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 201; *C.-B.* **1902** I, 7).

B. *Flüssiger Chlorwasserstoff.* — Bildet bei —102° eine farblose Fl. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **5**, (1884) 127). — D. 1.27, FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 268); $D.^{10.5}$ 0.854, BLEECKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284). — Das spez. Gewicht des fl. HCl ermittelte ANSDELL (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 117; *J. B.* **1880**, 265) zu:

bei	0°	7.5°	11.67°	15.85°	22.7°	33.0°	41.6°	47.8°
	0.908	0.873	0.854	0.835	0.808	0.748	0.678	0.619.

Dichtigkeiten des fl. HCl nach MC INTOSH u. STEELE (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 141).

T (abs.)	D	D′	T (abs.)	D	D′
164.0	1.257		180	1.213	
166	1.251		180.1		1.2127
168	1.246		182	1.207	
168.5		1.2438	183.2		1.2038
170	1.240		184	1.201	
171.8		1.2347	186	1.196	
172	1.234		187.2		1.1937
174	1.229		188	1.190	
175.8		1.2242	189.9		1.1842
176	1.224		190	1.185	
178	1.218		192	1.179	

D′ sind die experimentellen, D die interpolierten Werte für die Dichtigkeit. — Die Dichtigkeit ist eine lineare Funktion der Temperatur und ist durch die Beziehung: $D_{T'} = D_T\ [1 + a\ (T-T')]$ gegeben, in der T und T′ den Sdp. und die Beobachtungstemperatur bedeuten, beide in absoluter Zählung, während D_T und $D_{T'}$ die korrespondierenden Dichtigkeiten sind. $D_{T'} = 1.187\ [1 + 0.00268\ (T-T')]$. Aus der D. wurde das *Molekularvolumen* beim Sdp. zu 25.3 berechnet. Die latente *Verdampfungswärme* eines gr-Mol. HCl bei einem Druck von 760 mm berechnet sich zu 14.8×10^{10} Erg. MC INTOSH u. STEELE.

Die kritische Temperatur ist 51.25° ANSDELL; 51.5° VINCENT u. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1216; **101**, 437; **103**, (1886) 379); 52.3° DEWAR (*Chem. N.* **51**, 27; *J. B.* **1885**, 61); 51.5° ESTREICHER (*Z. physik. Chem.* **20**, (1897) 603); 52° LEDUC u. SACERDOTE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 1; *J. B.* **1898**, 23); 51.8° BRINER (*J. de Chim. Phys.* **4**, (1906) 476; *C.-B.* **1907** I, 212). — Der kritische Druck ist nach zwei Bestimmungen von VINCENT u. CHAPPUIS 96 bzw. 93 Atm., nach DEWAR 86, nach LEDUC u. SACERDOTE 83, nach BRINER 83.6 Atm.

Sdp. —35° (?) VINCENT u. CHAPPUIS; —83.7° ESTREICHER; —83.1° LADENBURG u. KRÜGEL (*Ber.* **33**, (1900) 637); —82.9 MC. INTOSH u. STEELE (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 450; *C.-B.* **1904** II, 398).

Physikalische Konstanten des fl. HCl nach G. ANSDELL (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 117; *J. B.* **1880**, 265):

T = Temperatur; V = Volumen des gesättigten Dampfes beim Verflüssigungspunkt; V_1 = Volumen des Gases beim Verflüssigungspunkt in Beziehung auf das Anfangsvolumen unter einem Atmosphärendruck; v = Volumen der kondensierten Fl.; B = Druck in Atmosphären.

T	V	V_1	v	$\frac{V}{v}$	B
4	137.31	$^1/_{38.89}$	7.55	18.18	29.8
9.25	118.96	$^1/_{45.75}$	7.90	15.05	33.9
13.8	103.50	$^1/_{53.19}$	8.35	12.39	37.75
18.1	91.77	$^1/_{61.17}$	8.74	10.50	41.80
22.0	81.19	$^1/_{70.06}$	9.10	8.92	45.75
26.75	69.69	$^1/_{82.94}$	9.50	7.33	51.00
33.4	55.75	$^1/_{105.98}$	10.12	5.50	58.85
39.4	44.85	$^1/_{134.33}$	10.68	4.19	66.95
44.8	36.34	$^1/_{168.67}$	11.96	3.03	75.20
48.0	31.33	$^1/_{197.60}$	12.00	2.61	80.80
49.4	27.64	$^1/_{224.96}$	12.92	2.13	84.75
50.56	25.70		14.30	1.79	85.33
51.00	23.96				

In einer späteren Arbeit (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 113; *J. B.* **1882**, 110) hat ANSDELL Versuche mit HCl und CO_2 bezüglich des kritischen Punktes der Flüssigkeitsmischungen durchgeführt. — Aus den von ANSDELL gemachten Angaben hat TSURUTA (*Phil. Mag.* [5] **35**, 435; *J. B.* **1893**, 35) die Verdampfungswärmen des fl. HCl berechnet. Dieselben zeigen einen eigentümlichen Verlauf mit zunehmender Temperatur. Von 4 bis 14° findet eine Zunahme, dann eine allmähliche Abnahme statt, welche oberhalb 45° plötzlich sehr schnell wird, um beim kritischen Punkte 51.25°, wie notwendig, den Wert 0 für die Verdampfungswärme zu ergeben.

Dampfdruck bei

0°	—4°	—20.5°	—30°	—36°	—41°	—47.5°	—55°	—60.5°	—64°	—69°
26.2	23.08	13.88	10.66	8.53	7.4	5.83	4.26	3.37	2.9	2.28

Atmosphären. FARADAY. Nach DAVY u. FARADAYS früheren Angaben bei —4° = 25, bei —16° = 20, nach NIEMANN bei 0° = 33, bei +12.5° = 40 Atmosphären. — Für den Dampfdruck fanden MC. INTOSH u. STEELE (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 450; *C.-B.* **1904** II, 398) folgende Werte:

Temperatur	—109.9°	—101.3°	—92.9°	—85.9°	—80.5°
Dampfdruck	141 mm	245 mm	430 mm	648 mm	868 mm.

Flüssiger HCl ist etwas assoziiert. (Assoziationsfaktor 1.5.) Temperaturkoeffizient ist 0.88. MC. INTOSH u. STEELE. S. auch WALKER, MC. INTOSH u. ARCHIBALD (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 134; *C.-B.* **1904** II, 975). — Nach L. BLEECKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284) ist der Brechungsindex (n) des fl. HCl 1.257, daraus berechnet sich $\frac{n-1}{D} = 0.300$, $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{D} = 0.190$. — Fl. HCl bricht das Licht schwächer als W., stärker als fl. Kohlendioxyd. NIEMANN (*Br. Arch.* **36**, 185; *Ann.* **1**, (1848) 32).

Nach BLEECKRODE (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 161) ist fl. HCl ein schlechter Leiter. S. auch W. HITTORF (*Wied. Ann.* **4**, (1878) 374); GORE (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 54). — Das spez. Leitungsvermögen des fl. HCl bei seinem Sdp. ist 0.167×10^{-6}; dieser Wert kommt sehr nahe dem von KOHLRAUSCH für ganz reines W. beobachteten. Von in Untersuchung gezogenen Chloriden wurde nur $SnCl_4$ gelöst, die Lsg. zeigte aber die gleiche Leitfähigkeit als fl. HCl. Dieser kann also unter den gewählten Versuchsbedingungen die Dissoziation irgendeiner Verb. nicht bewirken. HELBIG u.

Fausti (*Atti dei Linc.* [5] **13**, 30; *C.-B.* **1904** I, 855). Qualitative Proben mit ungefähr 20 organischen SS. ergaben, daß eine ganze Anzahl derselben sich in fl. HCl zu leitenden Lsgg. auflöst. Archibald (*Vortrag auf der 34. Hauptversammlung der American Chemical Society, Ref. Chem. Ztg.* **30**, (1906) 910).

Th. Estreicher (*Z. physik. Chem.* **20**, (1897) 603) untersuchte das Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren in tiefen Tempp. bei Verwendung von mit Helium gefüllten Thermometern. — Steele, Mc. Intosh u. Archibald (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 129) geben in Tabellen Zahlen an für die Molekularoberflächenenergie und Zähigkeit von fl. HCl, über die Löslichkeit verschiedener anorganischer und organischer Stoffe in fl. HCl, die Leitfähigkeiten, Molekulargewichte, Überführungszahlen der gelösten Stoffe.

C. *Fester Chlorwasserstoff.* — Weiße Kristallmasse, die bei —112.5° zu schmelzen beginnt. Olszewski (*Monatsh.* **5**, 127; *J. B.* **1884**, 179). Schmp. —111.1 Estreicher (*Z. physik. Chem.* **20**, (1897) 603); —111.3 Ladenburg u. Krügel (*Ber.* **33**, (1900) 637).

D. *Wässerige Chlorwasserstoffsäure.* — Farblose Fl., wenn sie nicht durch $FeCl_3$, Cl oder organische Verunreinigungen gelb gefärbt ist. (Vgl. S. 82 bei II, F, a).) Im konz. Zustand raucht sie an der Luft. Sie schmeckt sehr sauer, jedoch bei Gehalt an Fe safranartig.

Die *Absorptionswärme* eines Mol. HCl durch W. beträgt 17314 cal. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* Bd. II. (1882) S. 19); 17430 cal. bei der Absorption von 1 Aeq. HCl (HCl = 36.5) durch das 100 bis 400fache Gewicht, 200 bis 800 H_2O Berthelot (*Compt. rend.* **76**, (1873) 741), Berthelot u. Louguinine (*Compt. rend.* **76**, (1873) 679); nach Favre (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 111) 17447 cal., nach Favre u. Silbermann 16911 cal. S. auch Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [4] **29**, (1873) 94); Thomsen (*Ber.* **6**, (1873) 717); Abria (*Compt. rend.* **22**, (1846) 372); v. Steinwehr (*Z. physik. Chem.* **38**, (1903) 185).

Die konz. wss. HCl verliert beim Erwärmen Gas (und W.) und wird durch Kochen schwächer, schwache wss. Säure wird stärker, so daß schließlich der Rückstand von beiden die gleiche Stärke hat. Dalton. Die Gasentw. beim Erhitzen dauert fort, bis die Säure die D. 1.101 bei 15° und einen Gehalt von 79.82 % W. (20.17 HCl) erreicht hat, sie entspricht dann der Formel $HCl,8H_2O$ (ber. 20.20 HCl), siedet nun bei 110° und destilliert unverändert. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 257; *Berzel. J. B.* **24**, 71). Diese Angaben sind richtig, falls der Versuch bei einem von 760 nicht oder nur wenig abweichenden Barometerstande vorgenommen wird, alsdann erlangt Salzsäure beliebiger Konz. stets den Prozentgehalt an HCl von 20.24 und ändert sich bei fortgesetztem Kochen nicht weiter. Herrscht beim Kochen ein anderer Luftdruck, so verändert sich mit ihm der Salzsäuregehalt der unverändert destillierbaren wss. Säure, wie folgt:

Nach Roscoe u. Dittmar.

Meter Hg	% HCl	Meter Hg	% HCl	Meter Hg	% HCl
0.05	23.2	0.8	20.2	1.7	18.8
0.1	22.9	0.9	19.9	1.8	18.7
0.2	22.3	1.0	19.7	1.9	18.6
0.3	21.8	1.1	19.5	2.0	18.5
0.4	21.4	1.2	19.4	2.1	18.4
0.5	21.1	1.3	19.3	2.2	18.3
0.6	20.7	1.4	19.1	2.3	18.2
0.7	20.4	1 5	19.0	2.4	18.1
0.76	20.24	1.6	18.9	2.5	18.0

An der Luft verliert wss. Salzsäure von größerer Stärke allmählich Chlorwasserstoffgas, bis sie das spez. Gewicht 1.128 bei 15° hat; sie enthält dann 25.2 % HCl, 74.8 W. = $HCl,6H_2O$ (ber. 25.24 HCl) und siedet bei 106° unter Verlust von Gas. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 257; *Berzel. J. B.* **24**, 71). Hierbei ist die Temp. maßgebend. Leitet man Luft durch wss. Salzsäure, so daß ein Teil derselben verdampft, so bleibt für jede Temp. eine Säure von bestimmter Stärke, welche nunmehr unverändert verdampft; jede schwächere

oder stärkere Säure verändert bei dieser Temp. ihre Zus., bis der dieser Temp. entsprechende Punkt erreicht ist.

Nach Roscoe u. Dittmar.

Temp.	% HCl	Temp.	% HCl	Temp.	% HC
0°	25.0	35	23.9	70	22.6
5	24.9	40	23.8	75	22.3
10	24.7	45	23.6	80	22.0
15	24.6	50	23.4	85	21.7
20	24.4	55	23.2	90	21.4
25	24.3	60	23.0	95	21.1
30	24.1	65	22.8	100	20.7

Hieraus ergibt sich, daß eine wss. Salzsäure, welche unter einem bestimmten Druck unverändert, also bei einer gewissen konstanten Temp. siedet, identisch ist mit derjenigen, welche unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temp. durch einen trockenen Luftstrom keine Änderung in der Zus. erleidet.

Nach Roscoe u. Dittmar.

Druck in Metern	Sdp.	Prozentgehalt an HCl	Temp. beim Luftstrom	Prozentgehalt an HCl
0.10	61 bis 62°	22.8	62°	22.9
0.21	76 „ 77°	22.1	77°	22.2
0.30	84 „ 85°	21.7	85°	21.7
0.38	91°	21.3	91°	21.4
0.49	97°	20.9	98°	21.1
0.62	103°	20.6		

Auch wss. Salzsäure, deren Zus. durch Kochen nicht verändert wird, verdampft nicht unzersetzt, sondern als Gemenge von Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas, da 1. der Dampf (wenigstens der Säure von 20% HCl, deren Zus. der Formel $HCl,8H_2O$ entspricht) seine Bestandteile unverdichtet enthält, Bineau (*Ann. Chim. Phys.* **68**, 422); und 2. das Destillat bei nicht ganz sorgfältiger Abkühlung wechselnde Stärke zeigt. Die Annahme bestimmter Hydrate der Salzsäure ist demnach nicht gerechtfertigt. Roscoe u. Dittmar. Doch hält Graham (*Ann.* **123**, 101; *J. B.* **1861**, 35) die Existenz des Hydrats $HCl,6H_2O$ durch die bei dieser Konz. eintretende Verzögerung in der durch Wasserzusatz hervorgerufenen Verminderung der Transpirationszeit für angezeigt.

Die Spannungen konz. HCl-Lsgg. bei 18.4° sind nach F. B. Allan (*J. of Phys. Chem.* **2**, 120; *J. B.* **1898**, 379):

% HCl	36.40	35.90	35.10	34.85	33.90	32.85	31.75	30.20	28.10
Druck in mm Hg	138.1	109.8	75.8	66.6	46.0	32.7	21.9	11.8	5.5

Die Spannungen sind dem Gehalte an undissoziiertem HCl-Gas nicht proportional. — Über die Dampfspannung von HCl-Lsgg. bei 30° s. auch F. Dolezalek (*Z. physik. Chem.* **20**, (1898) 48). Der sogenannte Flüchtigkeitskoëffizient (v) für wss. HCl ($H_2O.nHCl$) wurde von R. B. Warder (*Am. Chem. J.* **10**, 458; *J. B.* **1888**, 209) berechnet. Wird die verd. Säure (n = 0.07 bis 0.11) rasch gekocht, so findet man $v = 445n^3$. Bei längerem Erhitzen vermindert sich der Wert um 10 bis 30%. Erhitzt man stärkere Säure (n = 0.15 bis 0.20) zum Kochen, so werden die Werte für v größer. ($v = 3063n^4$).

1 ccm W. absorbiert bei t° und 760 mm die unter a angegebene Zahl von ccm Chlorwasserstoffgas derselben Temperatur und desselben Drucks; dadurch erhält die entstehende Salzsäure das unter s angegebene spez. Gew. und den unter c angegebenen Prozentgehalt.

Nach H. Deicke (*Pogg.* **119**, 156; *J. B.* **1863**, 91):

t°	0	4	8	12	14	18	18.25	23
a	525.2	494.7	480.3	471.3	462.4	451.2	450.7	435.0
s	1.2257	1.2265	1.2185	1.2148	1.2074	1.2064	1.2056	1.2014
c	45.148	44.361	43.828	43.277	42.829	42.344	42.283	41.536

W. von 0° absorbiert bei 760 mm Druck 505.1 Vol. Chlorwasserstoffgas; allgemein ist die Absorptionsfähigkeit des W. für HCl bei ein und der-

selben Temp., hier 0°, für wss. Säure mit mehr als 25 % HCl abhängig vom Druck, doch nimmt sie mit Verstärkung des Drucks nur wenig und nicht dem HENRY-BUNSEN'schen Gesetz entsprechend zu. Es absorbiert 1 g W. bei 0° G g HCl, wenn der Partialdruck des trocken gedachten Gases einer Quecksilbersäule von P Metern Höhe entspricht:

Nach ROSCOE u. DITTMAR (*Ann.* **112**, 327; *J. B.* **1859**, 102):

P	G	P	G	P	G	P	G
0.06	0.613	0.25	0.724	0.60	0.800	1.00	0.856
0.10	0.657	0.30	0.738	0.70	0.817	1.10	0.869
0.15	0.686	0.40	0.763	0.80	0.831	1.20	0.882
0.20	0.707	0.50	0.782	0.90	0.844	1.30	0.895

Bei einem Barometerstande von 760 mm beeinflußt die Temp. die Absorptionsfähigkeit des W. für HCl in der Weise, daß 1 g W. absorbiert bei:

Nach ROSCOE u. DITTMAR:

°C	g HCl	°C	g HCl	°C	g HCl	°C	g HCl
0	0.825	16	0.742	32	0.665	48	0.603
4	0.804	20	0.721	36	0.649	52	0.589
8	0.783	24	0.700	40	0.633	56	0.575
12	0.762	28	0.682	44	0.619	60	0.561

Nach KANE enthält die bei 0° (unter nicht angegebenem Druck) gesättigte Säure auf 1 At. HCl 3 At. H_2O (ber. 40.3 % HCl, während obige Versuche bei 0° und 760 mm 45.21 % HCl ergeben) und zeigt 1.2109 spez. Gew.

Das Molekularvolumen (V) von HCl mit n Mol. H_2O auf je 1 Mol. HCl: $V = 18n + \frac{10}{n}$. — 1 Vol. W. löst bei —12° 560 Vol. HCl, bei 0° 500 Vol. — BERTHELOT u. LOUGUININE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 679). Über das Molekularvolumen von verd. HCl-Lsgg. s. auch KOHLRAUSCH u. HALLWACHS (*Gött. Nachr.* **1893**, 350; *J.-B.* **1893**, 60).

Ältere Tabellen über den Prozentgehalt wss. HCl an HCl von EDM. DAVY, KIRWAN u. DALTON, URE (1825). — Über Volumveränderungen der wss. Salzsäure bei verschiedenen Tempp. s. KREMERS (*Pogg.* **108**, 115; *J. B.* **1859**, 50).

Dichte und Ausdehnung einiger Lsgg. von HCl nach MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **39**, 273; *J. B.* **1870**, 108):

In der folgenden Tabelle bedeutet n die Anzahl der Wassermoleküle, δ den Ausdehnungskoeffizienten, t die Temp. (D. des W. = 0.99826).

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
6.25	$1.13040 - 0.0005049t + 0.000000005t^2$	1.12030	$0.0004460 + 0.000000430t$	0.0004546
12.5	$1.07367 - 0.0003001t - 0.000001666t^2$	1.06700	$0.0002800 + 0.000003301t$	0.0003460
25	$1.03946 - 0.0001580t - 0.000003253t^2$	1.03500	$0.0001515 + 0.000006418t$	0.0002799
50	$1.02065 - 0.0000673t - 0.000004378t^2$	1.01755	$0.0000652 + 0.000008710t$	0.0002394
100	$1.01071 - 0.0000313t - 0.000004845t^2$	1.00815	$0.0000284 + 0.000009780t$	0.0002240
200	$1.00560 - 0.0000173t - 0.000004847t^2$	1.00330	$0.0000153 + 0.000009768t$	0.0002107

Die folgende Tabelle enthält die von J. KOLB (*Compt. rend.* **74**, (1872) 737) bestimmten Dichten und den Gehalt an Säure verschiedener Grädigkeit.

Der Ausdehnungskoeffizient der konzentrierten Säure (43.09 % HCl enthaltend) ist 0.058, also 9mal größer als der des Wassers. Der Koeffizient der gewöhnlichen käuflichen Säure (mit 36.61 % HCl) ist 8mal größer als der des Wassers. KOLB.

Tabelle von KOLB.

Aräometergrade BAUMÉ	Dichte	100 Teile enthalten bei 0° HCl	100 Teile enthalten bei 15°			
			HCl	Säure von 20° Bé	Säure von 21° Bé	Säure von 22° Bé
0	1.000	0.0	0.1	0.3	0.3	0.3
1	1.007	1.4	1.5	4.7	4.4	4.2
2	1.014	2.7	2.9	9.0	8.6	8.1
3	1.022	4.2	4.5	14.1	13.3	12.6
4	1.029	5.5	5.8	18.1	17.1	16.2
5	1.036	6.9	7.3	22.8	21.5	20.4
6	1.044	8.4	8.9	27.8	26.2	24.9
7	1.052	9.9	10.4	32.6	30.7	29.1
8	1.060	11.4	12.0	37.6	35.4	33.6
9	1.067	12.7	13.4	41.9	39.5	37.5
10	1.075	14.2	15.0	46.9	44.2	42.0
11	1.083	15.7	16.5	51.6	48.7	46.2
12	1.091	17.2	18.1	56.7	53.4	50.7
13	1.100	18.9	19.9	62.3	58.7	55.7
14	1.108	20.4	21.5	67.3	63.4	60.2
15	1.116	21.9	23.1	72.3	68.1	64.7
16	1.125	23.6	24.8	77.6	73.2	69.4
17	1.134	25.2	26.6	83.3	78.5	74.5
18	1.143	27.0	28.4	88.9	83.8	79.5
19	1.152	28.7	30.2	94.5	89.0	84.6
19.5	1.157	29.7	31.2	97.7	92.0	87.4
20	1.161	30.4	32.0	100.0	94.4	89.6
20.5	1.166	31.4	33.0	103.3	97.3	92.4
21	1.171	32.3	33.9	106.1	100.0	94.9
21.5	1.175	33.0	34.7	108.6	102.4	97.2
22	1.180	34,1	35.7	111.7	105.3	100.0
22.5	1.185	35.1	36.8	115.2	108.6	103.0
23	1.190	36.1	37.9	118.6	111.8	106.1
23.5	1.195	37.1	39.0	122.0	115.0	109.2
24	1.199	38.0	39.8	124.6	117.4	111.4
24.5	1.205	39.1	41.2	130.0	121.5	115.4
25	1.210	40.2	42.4	132.7	125.0	119.0
25.2	1.212	41.7	42.9	134.3	126.6	120.1

LUNGE u. MARCHLEWSKI (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 133) haben die spezifischen Gewichte von *chemisch reiner* Salzsäure verschiedener Konzentration bestimmt.

Die unten folgende Tabelle gibt für die gefundenen spezifischen Gewichte (reiner Salzsäure) die entsprechenden Grade BAUMÉ u. TWADDELL, die Prozente an HCl, an 18-, 19-, 20-, 21- und 22 gräd. Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der Säuren von 18 bis 22° Bé. Bezüglich des Einflusses der Temp. auf das spez. Gew. der Salzsäure sei auf die Tabelle in LUNGE, *Taschenbuch für die Soda-, Pottasche, u. Ammoniak-Fabrikation, Berlin* **1900**, S. 188 verwiesen. Bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° sind die gefundenen spezifischen Gewichte auf 15° zurückzuführen, indem die nachfolgend angegebenen Größen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spez. Gew.	1.000	bis	1.040	:	± 0.002
„ „	1.041	„	1.085	:	0.003
„ „	1.086	„	1.120	:	0.004
„ „	1.121	„	1.155	:	0.005
„ „	1.156	„	1.200	:	0.006

S. auch P. FUCHS (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 745); M. LIEBIG (POST, *Chem.-techn. Analyse*, 2. Aufl. **1**, (1888) 768).

Spezifische Gewichte von reiner Salzsäure bei 15° C., reduziert auf luftleeren Raum. (Lunge u. Marchlewski).

Volum-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grade Baumé	Grade Twadell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure Prozent: reines HCl	18gräd. Säure	19gräd. Säure	20gräd. Säure	21gräd. Säure	22gräd. Säure	1 Liter enthält kg: reines HCl	Säure von 18° Bé	Säure von 19° Bé	Säure von 20° Bé	Säure von 21° Bé	Säure von 22° Bé
1.000	0.0	0.0	0.16	0.57	0.53	0.49	0.47	0.45	0.0016	0.0057	0.0053	0.0049	0.0047	0.0045
1.005	0.7	1	1.15	4.08	3.84	3.58	3.42	3.25	0.012	0.041	0.039	0.036	0.034	0.033
1.010	1.4	2	2.14	7.60	7.14	6.66	6.36	6.04	0.022	0.077	0.072	0.067	0.064	0.061
1.015	2.1	3	3.12	11.08	10.41	9.71	9.27	8.81	0.032	0.113	0.106	0.099	0.094	0.089
1 020	2.7	4	4.13	14.67	13.79	12.86	12.27	11.67	0.042	0.150	0.141	0.131	0.125	0.119
1.025	3.4	5	5.15	18.30	17.19	16.04	15.30	14.55	0.053	0.188	0.176	0.164	0.157	0.149
1.030	4.1	6	6.15	21.85	20.53	19.16	18.27	17.38	0.064	0.225	0.212	0.197	0.188	0.179
1.035	4.7	7	7.15	25.40	23.87	22.27	21.25	20.20	0.074	0.263	0.247	0.231	0.220	0.209
1.040	5.4	8	8.16	28.99	27.24	25.42	24.25	23.06	0.085	0.302	0.283	0.264	0.252	0.240
1.045	6.0	9	9.16	32.55	30.58	28.53	27.22	25.88	0.096	0.340	0.320	0.298	0.284	0.270
1.050	6.7	10	10.17	36.14	33.95	31.68	30.22	28.74	0.107	0.380	0.357	0.333	0.317	0.302
1.055	7.4	11	11.18	39.73	37.33	34.82	33.22	31.59	0.118	0.419	0.394	0.367	0.351	0.333
1.060	8.0	12	12.19	43.32	40.70	37.97	36.23	34.44	0.129	0.459	0.431	0.403	0.384	0.365
1.065	8.7	13	13.19	46.87	44.04	41.09	39.20	37.27	0.141	0.499	0.469	0.438	0.418	0.397
1.070	9.4	14	14.17	50.35	47.31	44.14	42.11	40.04	0.152	0.539	0.506	0.472	0.451	0.428
1.075	10.0	15	15.16	53.87	50.62	47.22	45.05	42.84	0.163	0.579	0.544	0.508	0.484	0.460
1.080	10.6	16	16.15	57.39	53.92	50.31	47.99	45.63	0.174	0.620	0.582	0.543	0.518	0.493
1.085	11.2	17	17.13	60.87	57.19	53.36	50.90	48.40	0.186	0.660	0.621	0.579	0.552	0.523
1.090	11.9	18	18.11	64.35	60.47	56.41	53.82	51.17	0.197	0.701	0.659	0.615	0.587	0.558
1.095	12.4	19	19.06	67.73	63.64	59.37	56.64	53.86	0.209	0.742	0.697	0.650	0.620	0.590
1.100	13.0	20	20.01	71.11	66.81	62.33	59.46	56.54	0.220	0.782	0.735	0.686	0.654	0.622
1.105	13.6	21	20.97	74.52	70.01	65.32	62.32	59.26	0.232	0.823	0.774	0.722	0.689	0.655
1.110	14.2	22	21.92	77.89	73.19	68.28	65.14	61.94	0.243	0.865	0.812	0.758	0.723	0.687
1.115	14.9	23	22.86	81.23	76.32	71.21	68.93	64.60	0.255	0.906	0.851	0.794	0.757	0.719
1.120	15.4	24	23.82	84.64	79.53	74.20	70.79	67.31	0.267	0.948	0.891	0.831	0.793	0.754
1.125	16.0	25	24.78	88.06	82.74	77.19	73.64	70.02	0.278	0.991	0.931	0 868	0.828	0.788
1.130	16.5	26	25.75	91.50	85.97	80.21	76.52	72.76	0.291	1.034	0.972	0.906	0.865	0.822
1.135	17.1	27	26.70	94.88	89.15	83.18	79.34	75.45	0.303	1.077	1.011	0.944	0.901	0.856
1.140	17.7	28	27.66	98.29	92.35	86.17	82.20	78.16	0.315	1.121	1.053	0.982	0.937	0.891
1.1425	18.0		28.14	100.00	93.95	87.66	83.62	79.51	0.322	1.143	1.073	1.002	0.955	0.908
1.145	18.3	29	28.61	101.67	95.52	89.13	85.02	80.84	0.328	1.164	1.094	1.021	0.973	0.926
1.150	18.8	30	29.57	105.08	98.73	92.11	87.87	83.55	0.340	1.208	1.135	1.059	1.011	0.961
1.152	19.0		29.95	106.43	100.00	93.30	89.01	84.63	0.345	1.226	1.152	1.075	1.025	0.975
1.155	19.3	31	30.55	108.58	102.00	95.17	90.79	86.32	0.353	1.254	1.178	1.099	1.049	0.997
1.160	19.8	32	31.52	112.01	105.24	98.19	93.67	89.07	0.366	1.299	1.221	1.139	1.087	1.033
1.163	20.0		32.10	114.07	107.17	100.00	95.39	90.70	0.373	1.326	1.246	1.163	1.109	1.054
1.165	20.3	33	32.49	115.46	108.48	101.21	96.55	91.81	0.379	1.345	1.264	1.179	1.125	1.070
1.170	20.9	34	33.46	118.91	111.71	104.24	99.43	94.55	0.392	1.391	1.307	1.220	1.163	1.106
1.171	21.0		33.65	119.58	112.35	104.82	100.00	95.09	0.394	1.400	1.316	1.227	1.171	1.113
1.175	21.4	35	34.42	122.32	114.92	107.22	102.28	97.26	0.404	1.437	1.350	1.260	1.202	1.143
1.180	22.0	36	35.39	125.76	118.16	110.24	105.17	100.00	0.418	1.484	1.394	1.301	1.241	1.180
1.185	22.5	37	36.31	129 03	121.23	113.11	107.90	102.60	0.430	1.529	1.437	1.340	1.279	1.216
1.190	23.0	38	37.23	132.30	124 30	115.98	110.63	105.20	0.443	1.574	1.479	1.380	1.317	1.252
1.195	23.5	39	38.16	135.61	127.41	118.87	113.40	107.83	0.456	1.621	1.523	1.421	1.355	1.289
1.200	24.0	40	39.11	138.98	130.58	121.84	116.22	110.51	0.469	1.667	1.567	1.462	1.395	1.326

Die graphische Darst. der Zahlen von Lunge u. Marchlewski gibt eine Kurve von sehr regelmäßigem Verlaufe, die von einer Geraden nur wenig abweicht. Die aus Kolbs Zahlen sich ergebende Kurve zeigt hingegen mehrfache Unregelmäßigkeiten.

Die spez. Gewichte von Salzsäure verschiedener Konz. bei 15° berechnet auf Wasser von 15° = 1 gibt PICKERING (*Ber.* **26**, (1893) 278) an. Die Säure mit 44.345% HCl hat $D._{15}^{15}$ = 1.21479, mit 43.136% HCl $D._{15}^{15}$ = 1.21076.

Die Dichten von verschiedenen HCl-Lsgg. bei 19.5° wurden von BARNES u. SCOTT (*J. of Phys. Chem.* **2**, 536; *J. B.* **1898**, 58) bestimmt. Über die Dichten der wss. Salzsäure s. auch PERMAN (*Proc. Roy. Soc.* **48**, 45; *J. B.* **1890**, 109); FERGUSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 781; *Z. angew. Chem.* **19**, (1896) 342). Ferner CONROY (*Proc. Roy. Soc.* **64**, (1899) 308); HALLWACHS (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 1); KOHLRAUSCH (ebda **26**, (1885) 161); KOHLRAUSCH u. HALLWACHS (ebda **50**, (1893) 118); LOOMIS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 547); PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 680); RUPPIN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 467); WADE (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 254); FORCHHEIMER (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 20); EDWARDS (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 625); JAHN (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 280). Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physikalisch-chemische Tabellen*, 3. Aufl., herausgegeben von R. BÖRNSTEIN u. W. MEYERHOFFER, Berlin **1905**, 324, 342). Über die Löslichkeit von HCl in W. s. auch H. REBENSTORFF (*Z. physik.-chem. Unterr.* **15**, 160; *C.-B.* **1902** II, 11); ferner O. SCHMATOLLA (*Ap. Ztg.* **16**, 349; *C.-B.* **1901** II, 53); F. W. KÜSTER u. S. MÜNCH (*Ber.* **38**, (1905) 150). — Die offizinelle Salzsäure enthält 25% HCl, $D._{15}^{15}$ 1.124, die offizinelle verd. HCl enthält 12.5% HCl, $D._{15}^{15}$ 1.061. *Pharmac. Germ. Ed.* 4, **1900**). — Das Dichtenmaximum einer 0.90%igen wss. HCl liegt bei 2.4°. TAMMAN (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 676).

Inversionsgeschwindigkeit. — Für die Inversion des Rohrzuckers durch HCl fand OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 313):

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	l a
		Verdünnung 2 Liter.			
62	9.42°	9.43°	9.43°	1271	20.50
112	6.60	6.59	6.60	2288	20.43
150	4.81	4.84	4.83	3071	20.47
202	2.87	2.90	2.89	4130	20.41
368	−0.97	−0.98	−0.98	7610	20.68
∞	−4.13	−4.15	−4.14		20.52
		Verdünnung 10 Liter.			
942	4.61	4.63	4.62	3175	3.372
1017	4.24	4.26	4.25	3361	3.307
1274	2.67	2.73	2.70	4249	3.335
1412	2.05	2.07	2.06	4676	3.311
1486	1.65	1.65	1.65	4973	3.348
					3.335
		Verdünnung 100 Liter.			
6767	7.02	7.02	7.02	2128	0.3142
9979	4.74	4.74	4.74	3115	0.3121
11167	4.01	4.02	4.02	3483	0.3120
					0.3128

Zu den Versuchen diente eine Zuckerlsg. von 20%. Die HCl wurde in 1-n., 1/5-n. oder 1/50-n. Lsg. mit dem gleichen Vol. der Zuckerlsg. zur Wechselwirkung gebracht, so daß die schließlichen Verdünnungen 1/2-, 1/10-, 1/100-n. waren. In der Tabelle bedeutet t die Zeit in Minuten, w den beobachteten Drehungswinkel, l a den Quotienten der Größe $\log \frac{b}{b-x}$ durch die Zeit, wobei a das Säureäquivalent im Liter der Lsg. ist. Der Drehungswinkel der mit dem gleichen Vol. W. verd. Zuckerlsg. war 14.04°, welcher Wert für t = 0 gilt; der der vollkommen invertierten Lsg. (t = ∞) betrug −4.13°. OSTWALD. Die invertierende Wirkung der HCl wird durch den Einfluß von Neutralsalzen gesteigert, und zwar proportional der Menge derselben. Die erhöhte Wirkung zeigte sich mit Zunahme der Säurekonz. bei derselben Neutralsalzmenge in fast konstantem prozentischen Verhältnis. J. SPOHR (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 194; *J. B.* **1888**, 57). Die Zuckerinversion durch HCl wird durch Chloride und verschiedene organische Verbb. beeinflußt. CALDWELL (*Proc. Roy. Soc.* **78**, Ser. A, 272; *C.-B.* **1907** I, 5).

Einfluß der Neutralsalze auf die Inversionskonstante nach SPOHR (a. a. O.).
Inversionskonstante für HCl $^1/_4$ n. = 8.26.

Inversionskonstante für	Säure $^1/_4$-n., Salz $^1/_4$-n.		Säure $^1/_4$-n., Salz $^1/_1$-n.	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
HCl + LiCl	9.05	9.16	11.95	11.84
HCl + NaCl	9.24	9.13	11.64	11,75
HCl + KCl	8.96	9.01	11.31	11.26
HCl + $CaCl_2$	9.10	9.09	11.58	11.58
HCl + $SrCl_2$	8.95	9.00	11.26	11.21
HCl + $BaCl_2$	8.81	8.87	10.77	10.71
HCl + $MgCl_2$	9.15	9.13	11.71	11.71
HCl + $CdCl_2$	8.89	8.89	10.77	10.77
HCl + $HgCl_2$	8.80	8.70	9.94	10.04
HCl + $MnCl_2$	9.15	9.22	12.17	12.10

Die berechneten Werte ergeben sich, wenn man die Zunahme der Inversionskonstanten bei Zusatz von $^1/_4$-n. und $^1/_1$-n. Salzmenge summiert und nach supponierter Proportionalität vom Einfluß der $^5/_4$-n. Salzmenge auf $^1/_4$-n. und $^1/_1$-n. Menge zurückrechnet. Mit steigendem Mol.-Gew. nimmt die Beeinflussung ab; doch gilt dies nur streng für die Salze derselben Reihe des periodischen Systems, denn $MnCl_2$ zeigt weit stärkere Beeinflussung als $LiCl_2$. SPOHR.
Der Temperaturkoeffizient der Inversion für HCl, $c_{100} = 17.92$, $c_{25} = 0.04104$. TREVOR (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 321).

Über die Affinitätswirkung von HCl gegen Methyl- und Äthylacetat s. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 449). Über die Affinitätsgröße von HCl s. auch R. HÖPKE (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 449). Der Einfluß einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Essigsäure-Methyläthers durch HCl untersuchte H. TREY (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 335). S. auch KONOWALOW (*Z. physik. Chem.* **2**, 6; *J. B.* **1888**, 28).

Leitfähigkeit. — Nach KOHLRAUSCH (*Pogg.* Ergbd. 8, 1; **159**, 233; *J. B.* **1886**, 114).

% HCl	D.15	K
5	1.0242	3693
10	1.0490	5902
15	1.0744	6980
20	1.1001	7132
25	1.1262	6767
30	1.1524	6200
35	1.1775	5535
40	1.2007	4826

K bedeutet das auf 18° bezogene Leitungsvermögen (Hg = 1) multipliziert mit 10^8. S. auch R. LENZ (*Wied. Ann. Beibl.* **2**, 710; *J. B.* **1878**, 141); S. ARRHENIUS (*Recherches sur la conductubilité galvanique des electrolytes, Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 265. S. auch OSTWALD's *Klassiker der exakten Wissenschaften*, Nr. 160, *Leipzig* **1907**). Über die Leitfähigkeit von HCl bei verschiedenen Tempp. s. H. C. JONES u. DOUGLAS (*Am. Chem. J.* **26**, 428; *C.-B.* **1901** II, 1327). Der Einfluß der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der Salzsäure wurde von OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 433) bestimmt. v bezeichnet das Vol. der Lsg., m das molekulare Leitungsvermögen, d. i. das Prod. aus der spez. Leitfähigkeit für Elektrizität und jenem Vol. der HCl-Lsg., welches ihr Mol.-Gew. in g enthält.

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096	8192	16384
m	77.9	80.9	83.6	85.4	87.0	88.1	88.7	89.2	89.6	89.5	89.5	88.6	86.6	83.2

Nach FICK (*Wied. Ann.* **26**, (1885) 481) nimmt das spez. Leitungsvermögen für Elektrizität bei der Salzsäure bis 300 Atm. proportional dem Drucke zu, von da in einem kleineren Verhältnisse ab. — Das maximale molekulare Leitungsvermögen von HCl ist nach ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 284) 402×10^{-7}. — Die Leitfähigkeit von HCl wird durch Ra etwas beeinflußt, was durch die Temperaturerhöhung (0.3° bis 0.4°) erklärt wird. SABAT (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 62; *C.-B.* **1906** II, 666). — Über die Leitfähigkeit von HCl s. auch KOHLRAUSCH u. NIPPOLDT (*Pogg.* **138**, 280, 370; *J. B.* **1869**, 156); D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **109**, 801, 864; *J. B.* **1889**, 20); GROTRIAN (*Pogg.* **151**, 378; *J. B.* **1874**, 138);

Barnes (*Transact. of the Nova Scotian Inst. of Soc.* **10**, 129; *C.-B.* **1900** I, 1057); Loomis (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 547); Lenz (*Mém. Acad. Pétersb.* [5] **26**, Nr. 3; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 710) über den Leitungswiderstand; ferner F. Exner u. G. Goldschmiedt (*Ber. Wien. Akad.* Abt. II, **76**, (1877) 455). — (Über die Leitfähigkeit von HCl in Lsgg. von A., Ae., Amylalkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Xylol, Hexan s. bei Löslichkeit, S. 84). — Überführungszahlen von HCl in wss. und wss.-alkoh. Lsg. bestimmte H. Jahn (*Z. physik. Chem.* 58, 641; *C.-B.* **1907** I, 1610),

Über die *elektromotorische Kraft* an der Grenzfläche von HCl verschiedener Konzentration s. F. Paschen (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 177). — S. auch M. le Blanc (*Habilitationsschrift, Leipzig* **1891**; *J. B.* **1892**. 424). — Aus Potentialmessungen wurde die *freie Bildungsenergie* für HCl zu 22300 berechnet (Bildungswärme 22200 cal.) de Thompson (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 731; *C.-B.* **1906** II, 295) (vgl. S. 78).

Die Salzsäure ist eine einbasische starke Säure. Sie hat die größte *Avidität.* Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* I, (1882) 151). Setzt man für HNO_3 den Wert 100, so ergibt sich für HCl nach Thomsen der Wert 100, nach Ostwald (*J. prakt. Chem.* **18**, (1878) 362) 98, berechnet nach Arrhennius 92. Nach Thomsen ist die Reihenfolge der drei Halogenwasserstoffsäuren: HCl, HBr und HJ, wobei HCl am stärksten ist, nach Ostwald ist sie gerade umgekehrt, d. h.: HJ, HBr und HCl. Vgl. Arrhenius, *Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte* (Ostwald's *Klassiker der exakten Naturwissenschaften,* Nr. 160, übersetzt von Anna Hamburger, herausgegeben von O. Sackur, *Leipzig* **1907**, S. 134). — Die *Neutralisationswärme* mit verschiedenen Metalloxyden bestimmten Berthelot (*Compt. rend.* **75**, (1872) 435, 480, 538, 583; **94**, (1882) 172, 604; *J. B.* **1874**, 117); Thomsen (*Pogg.* **143**, 354, 497; *Ber.* **7**, 31; *J. B.* **1871**, 99, 106; **1874**, 118). Mit NaOH ist dieselbe 13740 cal. Thomsen, 13700 cal. Berthelot. S. auch Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 339); Favre u. Silbermann (*Compt. rend.* **24**, 1081; *J. B.* **1847/1848**, 52); Andrews (*J. Chem. Soc.* [2] 8, (1870) 432); Thomsen (*Ber.* **16**, (1883) 2616). Nach J. Kablukoff (*J. russ. physik. Ges.* **23**, 1, 459; *J. B.* **1892**, 115) zeigt die Salzsäure in wss. Lsg. dem LiOH gegenüber doppelt so große Affinität als die H_2SO_4. In alkoh. Lsg. übertrifft die Avidität der Salzsäure diejenige der H_2SO_4 noch mehr. — Über die relative Stärke der Salzsäure und Salpetersäure s. O. Kühling (*Ber.* **34**, (1901) 3941; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1257; *C.-B.* **1902** I, 702); O. Sackur (*Ber.* **35**, 99; *C.-B.* **1902** I, 396); G. Bodländer (*Ber.* **35**, 99; *C.-B.* **1902** I, 397); Bodländer u. Sackur (*Ber.* **35**, 1255; *C.-B.* **1902** I, 1087).

H. Hammerl (*Compt. rend.* **89**, (1879) 902) hat die *spez. Wärme* von HCl-Lsgg. verschiedener Konz. bestimmt, und zwar der konzentrierteren durch Erwärmung zwischen den Grenzen -12^0 und $+12^0$, der verdünnten durch Abkühlung zwischen den Grenzen $+30^0$ und $+12^0$.

Spez. Wärme nach Hammerl:

g HCl in 100 g Lsg.	Mol. H_2O auf 1 Mol. HCl	Spez. Wärme aus der Erwärmung	Spez. Wärme aus der Abkühlung
32.37	4.23	0.6260	
28.18	5.20	0.6602	
25.37	5.96	0.6797	
23.82	6.49	0.6868	0.6895
18.30	9.05	0.7436	0·7502
12.50	14.19	0.8076	0.8132
6.53	29.02		0.8983
4.8	47.67		0.9310

Die von Marignac (*Arch. phys. nat.* **39**, 217; *J. B.* **1870**, 106) aus seinen Untersuchungen verd. HCl-Lsgg. für die *Molekularwärme* berechnete Formel:

$$C = 18n - 28.93 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}$$

ist nicht auf konz. Lsgg. anwendbar. Hammerl hat sie daher in die allgemein anwendbare abgeändert: $C = 18n - 28.93 + \frac{151.3}{n} - \frac{242.1}{n^2}$. (n bedeutet die Anzahl der Moleküle auf ein Mol. gelöstem HCl.) — S. auch Marignac (*Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 410); Thomsen (*Pogg.* **142**, 1871) 337).

Optisches. — Die lichtbrechende Kraft nimmt mit der D. im graden einfachen Verhältnis zu und beträgt, die des W. = 1 gesetzt, bei Salzsäure von

1.055	1.087	1.121	1.146	1.177	spez. Gew.
1.053	1.088	1.121	1.138	1.180	

Crighton (*Quart. J. of Sc.* **17**, 182; *Schw.* **32**, (1821) 328). — Der Berechnungsindex (n) für konz. HCl-Lsg. ist 1.4071, die magnetische Ebene der Polarisationsebene des Lichtes (R) ist 0.490. Daraus ist $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.252$ (für gelbes Na-Licht). H. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1877**, 190). — Bezeichnet M das Mol.-Gew., p den %-Gehalt, B—b die Dispersion, so ist $\frac{M(B-b)}{p} = 0.021$. Barbier u. Roux (*Compt. rend.* **110**, 457, 527, 1071; *J. B.* **1890**, 390). — J. Conroy (*Proc. Roy. Soc.* **64**, 308; *J. B.* **1899**, 402) hat die Brechungsquotienten und Dichten von normalen und halbnormalen wss. Lsgg. von HCl und Alkalichloriden bestimmt. Für die Normal-Lsg. ergab sich der Brechungsquotient 1.341438, für die Halbnormal-Lsg. 1.337366. — Über die Brechungskonstanten wss. HCl-Lsgg. s. auch Hallwachs (*Wied. Ann.* **47**, (1892) 380; **53**, (1894) 1). — Salzsäure ist für Röntgenstrahlen fast ganz undurchlässig. E. Sehrwald (*Deutsch. med. Wochenschr.* **22**, 477; *J. B.* **1897**, 234).

Verschiedenes. — F. Isambert (*Compt. rend.* **105**, 375; *J. B.* **1887**, 106) bestimmten den *Kompressibilitätskoeffizienten* (u) von HCl (250 Liter Gas in 1 Liter Säure) bei 20.5° zu 0.0000366, bei 19.6° zu 0.0000362 und 0.0000369. Die Lsgg. von HCl in W. scheinen wirkliche Verbb. zu repräsentieren, da sie geringere Kompressibilitätskoeffizienten zeigen als W. allein. S. auch Röntgen u. Schneider (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 132). — Der *Diffusionskoeffizient* für HCl (ist nach Umoff (*J. russ. phys. Ges.* **23**, 2, 335; *J. B.* **1892**, 255) $490 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{sec}$. S. auch Scheffer *Ber.* **15**, (1882) 788; **16**, (1883) 1903); Long (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 73); Becquerel (*Compt. rend.* **75**, 50; *J. B.* **1872**, 29); Heimbrodt (*Dissertation, Leipzig* **1903**); Thovert (*Compt. rend.* **133**, (1901) 1197; **135**, (1902) 594); Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 15). Vgl. Landolt-Börnstein (*Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin* **1905**, 371). — Der *Reibungskoeffizient* von HCl ist nach O. E. Meyer u. Springmühl (*Pogg.* **148**, (1873) 526) 0.000156 bei 10 bis 20°. S. auch Pagliani u. Battelli (*Ann. Phys.* Beibl. **10**, 81; *J. B.* **1886**, 113). — Über die innere Reibung wss. Lsgg. von HCl s. R. Reyher (*Z. physik. Chem.* **2**, 744; *J. B.* **1888**, 225). — Über die Zähigkeit von wss. HCl s. Landolt-Börnstein (*Physikalisch-chemische Tabellen,* **1905**, 86). — Uber die Löslichkeit von $CaSO_4$ in verd. HCl s. G. Lunge (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 31; *J. B.* **1885**, 102). Über die Löslichkeit von Ae. in Salzsäure s. Draper (*Chem. N.* **35**, 87; *J. B.* **1877**, 76) (vgl. bei Löslichkeit von HCl, S. 84). — Mit 16 Teilen Glaubersalz und 12 Teilen HCl des Handels (1/3 HCl enthaltend) erhält man eine Abkühlung von ca. 33°. A. Ditte (*Compt. rend.* **90**, 1163; *J. B.* **1880**, 104). — Über eine Temperaturänderung durch Berührung von HCl mit gepulverter Kieselsäure s. Gore (*Phil. Mag.* **37**, 306; *Chem. N.* **69**, 22, 33, 43; *J. B.* **1894**, 95, 96).

E. *Chlorwasserstoffhydrate.* — Wss. Salzsäure gefriert erst unter dem Gefrierpunkt des Hg zu einer butterartigen Masse. Vgl. auch F. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **1**, 354, 466; **2**, 211; *J. B.* **1876**, 49). — Die Gefrierpunkte für eine Reihe von Lsgg. von HCl in W. wurden sehr sorgfältig mit einem Baudin'schen Thermometer von Th. W. Richards u. F. G. Jackson (*Z. physik. Chem.* **56**, 362; *C.-B.* **1906** II, 943) bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte, wobei c = Normalität der Lsg. an HCl, t° = Depressionen des Gefrierpunkts:

t°	0.500	1.000	1.500	2.000	2.500	3.000	3.500	4.000
c	3.59	3.61	3.67	3.72	3.77	3.88	3.95	4.01

Die Resultate sind als vorläufige zu betrachten. Die sich aus den Zahlen ergebende Kurve weicht etwas von der Geraden ab, derart, daß konzentriertere Lsgg. eine verhältnismäßig größere Depression hervorrufen als verdünntere. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation sagt das Gegenteil voraus. Da eine Lsg. von HCl von bestimmter Konz. stets bei einer bestimmten Temp. gefriert, so kann man auf Grund dieser Zahlen jedes beliebige Thermometer durch Bestimmung seines Standes in den erstarrenden Lsgg. von HCl ohne Benutzung des Normalthermometers eichen. Richards u. Jackson.

Beim Durchleiten von nahezu trockenem HCl in auf —25° bis —30° abgekühlte konz. Salzsäure erhielten Pierre u. Puchot (*Compt. rend.* **82**, (1876) 45) Kristalle von der Zus. $HCl,2H_2O$; dieselben sind wenig haltbar, verbreiten an der Luft weiße Dämpfe, schmelzen bei 0° unter Gasentw. — 2 T. Schnee und 1 T. konz. HCl bewirken eine Temperatur-

erniedrigung von 32°. S. diesbezüglich auch WITZ (*Compt. rend.* **82**, (1876) 329). Nach ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 29, 59, 73, 84; *J. B.* **1884**, 314) folgt das Hydrat $HCl,2H_2O$ dem Gesetze von DEBRAY. Die Dissoziationsspannung des Hydrats ist bei

—23.4°	—20.5°	—19.2°	—18.2°	—17.83°	—17.7°	—17.2°	—15.6°	—13.8°	—12.5°
193 mm	376 mm	534 mm	791 mm	990 mm	1080 mm	<10 Atm.	25 Atm.	100 Atm.	200 Atm.

Die kritische Temp. der Zers im offenen Gefäße ist —18.3°, im geschlossenen Gefäß —17.7°. Die Tension einer unter 760 mm Druck gesättigten HCl-Lsg. hat bei —18° bei einem Gehalte von 0.983 T. HCl in 1 T. W. eine Tension der Lsg. von 1057 mm, bei —24° (1.012 T. HCl in 1 T. W.) eine Tension von 760 mm. S. auch KONOWALOW (*Wied. Ann.* **14**, 34; *J. B.* **1881**, 60); ROOZEBOOM (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 365; **2**, (1888) 459); ROLOFF (*Z. physik. Chem.* **18**, 1895) 576); PICKERING (*Ber.* **26**, (1893) 280); LORD RAYLEIGH (*Phil. Mag.* [6] **4**, 521; *C.-B* **1902** II, 1400); WARDER (*Chem. N.* **63**, 17; *J. B.* **1891**, 191). — Die D. von $HCl,2H_2O$ (bezogen auf D.⁴ des W. = 1) ist 1.46. ROOZEBOOM (*J. B.* **1884**, 319). — THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* Bd. II, (1882) S. 430) nimmt in der wss. Lsg. des HCl ein Hydrat von der Zus. $HCl + H_2O = H_2ClOH$ an, welches nach ihm als das eigentliche Säuremolekül zu betrachten ist. Diese Annahme stützte sich auf folgende Grundlagen: 1. die Isomorphie der wasserhaltigen Chlorverbb. mit anderen Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Chloratom ein Mol. W. mehr enthalten als diese; 2. das spez. Gewicht und die spez. Wärme der wss. Säure, und 3. die Wärmephänomene bei der Absorption des HCl durch W., wie auch beim Mischen der wss. Säure mit W. — Aus seinen thermochemischen Untersuchungen beim Verdünnen des HCl mit H_2O schließt BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 741) auf die Existenz eines Hydrats $HCl,8H_2O$. — Nach A. CALM (*Ber.* **12**, (1879) 613) hat das Hydrat $HCl,8H_2O$ den Sdp. 110°, D. 0.68°. Nach PICKERING (*Ber.* **26**, (1893) 279) existiert wahrscheinlich auch bei —25° ein kristallisierendes Trihydrat mit 40.33 % HCl. Eine Säure von 30.3 % kristallisiert nicht einmal bei —83°. Möglicherweise existieren auch Hydrate mit 6.8 bzw. $10H_2O$; (vgl. auch früher im Abschnitt D). — Die Bildungswärme des fl. $HCl,2H_2O$ beträgt nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 279) 11600 cal., die des festen von der gleichen Zus. 14100 cal., des fl. Hydrats $HCl + 6.5H_2O$ 14000 cal.

IV. Chemisches Verhalten. A. *Gasförmiger und wässeriger Chlorwasserstoff.* 1. *Zersetzung durch den elektrischen Funken.* — Durch fortgesetztes Hindurchschlagen elektrischer Funken kann man höchstens $^1/_{35}$ des Gases in Cl und H zerlegen. W. HENRY. Denn umgekehrt bewirkt der elektrische Funken wieder die Vereinigung von Cl und H. (Vgl. bei B. von HCl, S. 76.) — Auch der Induktionsfunkenstrom bewirkt erst nach sehr langer Zeit (nur anfangs, DEVILLE) eine kaum bemerkbare Volumverminderung des über Hg abgesperrten Gases und B. von Hg_2Cl_2. Eine rasche Zers. unter B. von $FeCl_2$ bewirken die elektrische glühende Eisenspirale und der vom Fe überströmende Flammenbogen; auch hier bleibt eine Spur HCl unzersetzt. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, 149; *J. B.* **1860**, 28).

2. *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei 1500° zerfällt Chlorwasserstoffgas zum kleinen Teil in Cl und H, welche sich unter gewöhnlichen Umständen beim Erkalten wieder vereinigen. Wird dagegen das Gas in dem Apparate von DEVILLE (ein Porzellanrohr auf 1500° erhitzt, darin ein Silberrohr, durch fließendes W. auf 10° abgekühlt, der Zwischenraum beider mit gasförm. HCl erfüllt) in Ggw. von Ag oder Silberamalgam rasch abgekühlt, so zeigt sich der Gehalt an freiem Cl durch B. von AgCl oder Hg_2Cl_2, auch werden einige ccm H erhalten. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **60**, 317; *Ann.* **135**, 94; *J. B.* **1865**, 61). — Nach BODENSTEIN u. GEIGER (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 70) sind bei Zimmertemp. 6.6×10^{-15} HCl zerfallen, bei 1000° absolut 0.002 %, bei 2000° absolut 0.8 %. Nach HABER (*Thermo-*

dynamik technischer Gasreaktionen, **1905**, S. 92) berechnet sich für 100 Volumteile unveränderter HCl bei 2000° absolut 0.2 Volumteile Cl und ebensoviel H.

3. *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Bei der *Elektrolyse* gesättigter wss. HCl werden genau gleiche Vol. H und Cl erhalten, ohne daß O, H_2O_2 oder eine flüchtige Oxydationsstufe des Cl auftreten. Roscoe. Konz. HCl und ihr Gemisch mit höchstens 8 Vol. W. gibt ein sauerstofffreies Gasgemenge, bei 9 Vol. W. auf 1 Vol. konz. HCl entwickelt sich neben dem Cl auch etwas O, größere Verdünnung (nach Matteuci auch größere Intensität des Stroms) vermehrt die Menge des O. Faraday. Nach A. Riche (*Compt. rend.* **46**, (1857) 348) wird auch $HClO_4$ gebildet. — Über die Elektrolyse von HCl s. auch Tomassi (*Compt. rend.* **95**, 174, 689; *J. B.* **1882**, 157); Favre (*Compt. rend.* **73**, (1873) 890, 936); Bartoli u. Papasogli (*Gazz. chim. ital.* **13**, 37; *J. B.* **1883**, 224); Rosenfeld (*Ber.* **19**, (1886) 1899; *Z. physik.-chem. Unterricht* 8, 365; *J. B.* **1895**, 459); Highley u. Howard (*Am. Chem. J.* **18**, 584; *J. B.* **1897**, 440); Magnanini u. Venturi (*Gazz. chim. ital.* **33** I, 519; *C.-B.* **1903** II, 976); Brownlee (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 236; *C.-B.* **1907** I, 1165); ferner Kuriloff (*Bull. Acad. Pétersb.* [5] **3**, 405; *J. B.* **1895**, 506), welcher Untersuchungen über die Elektrolyse von Salzsäurelsgg. und deren Gemischen mit den Salzen von Li, Na und K durchführte. Bei geringer Konz. werden nur H und O gebildet, während z. B. bei einem Cl-Gehalt von 20 g in 100 ccm nur H und Cl sich abscheiden. Bei Zusatz von LiCl, NaCl oder KCl nimmt die Menge des ausgeschiedenen O rascher ab, und zwar so, daß KCl am stärksten wirkt. Kuriloff. — Elektrolysiert man wss. HCl ohne Membran, so entsteht Chlorknallgas. Das in der Flüssigkeit gelöste Cl wird zum Teil an der Kathode wieder in HCl verwandelt. Die besten Resultate erhält man, wenn eine konz., mit H_2SO_4 versetzte Lsg. von NaCl elektrolysiert wird. F. Oettel (*Z. Elektrochem.* **2**, 57; *J. B.* **1895**, 506). S. auch v. Knorre u. Pückert (*D. R.-P.* 83565 (1895); *J. B.* **1895**, 506). — Die B. von HOCl und $HClO_3$ erfolgt durch direkte Addition gleichzeitig entladener Chlor- und Hydroxylionen. Für $HClO_4$ ist diese B. fraglich; ein Teil der $HClO_4$ entsteht durch Oxydation von $HClO_3$ nach dem Schema: $Cl\bar{O}_3 + O\bar{H} = ClO_4H$. Die B. von HOCl, $HClO_3$, $HClO_4$ in dieser Reihenfolge wird durch wachsende Entladungsprozente OH begünstigt. Cl entsteht anodisch bei konz. HCl in Ausbeuten bis zu 100%, die bei verd. SS. immer schlechter werden und schließlich bis zu wenigen % herabgehen. HOCl tritt nur in Spuren im Anodengas bei der Elektrolyse verd. SS. auf. (Nachweisbare Mengen HOCl können selbst in $^1/_{1000}$-n. HCl nicht mehr bestehen.) $HClO_3$ wird aus HCl von $^1/_1$- bis $^1/_{30}$-n. in Ausbeuten bis $^1/_3$ der der Stromquantität theoretisch entsprechenden Mengen erhalten. H_2O_2 begleitet die $HClO_3$ in kleiner Menge. $HClO_4$ tritt in den verdünntesten Salzsäuren auf in Mengen, die $^1/_4$ der theoretisch der Stromquantität entsprechenden erreichen können. Sauerstoff begleitet in reichlicher Entw. die Elektrolyse der verd. Säure und erreicht im Anodengas Beträge bis ca. 50%. Haber u. Grinberg (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 198, 329, 438; **18**, (1898) 37). S. auch bei Elektrolyse von Chloridlsgg. S. 143. Nach J. Akunoff (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 354; *C.-B.* **1901** I, 83) tritt bei der Elektrolyse von 3-n. HCl schon bei 1.4 bis 1.5 Volt deutlicher Chlorgeruch auf. Über das Verhalten der Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure s. E. Bose (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 227); R. Luther u. Brislee (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 595). Über die Widerstandsfähigkeit von Pt- und Pt-Ir-Anoden s. Bran (*Z. Elektrochem.* 8, 197; *C.-B.* **1902** I, 1084).

4. *Zersetzung durch Licht bei Ggw. von O.* — Die Zers. gasförmiger HCl durch das Sonnenlicht wird eingeleitet, wenn die Mischung desselben mit O genug Feuchtigkeit enthält. Der Überschuß des vorhandenen O über die aus der Zers. stammende Menge Cl bestimmt die Intensität derselben. Nicht genügend feuchtes oder trockenes HCl-Gas ist von vornherein beständig, selbst bei großem Überschuß von Sauerstoff. A. Richardson (*J. Chem. Soc.* **51**, (1883) 801). — Wird wss. Salzsäure in einer verschlossenen Flasche anhal-

tend dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht freies Cl, welches durch Blattgold schon nach einigen Stunden nachweisbar ist. N. W. Fischer (*J. prakt. Chem.* **48**, 70; *J. B.* **1849**, 254). Nach L'Hôte (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, 208; *C.-B.* **1900** II, 285) kann sich durch Einw. direkten Sonnenlichtes soviel Cl in der Salzsäure bilden, daß es durch den Geruch wahrnehmbar wird. Die B. geht in gleicher Weise in weißen, schwarzen, gelben oder roten Gläsern vor sich. — Konz. Salzsäure wird durch Tageslicht unter B. von Cl zersetzt, durch Sonnenlicht weniger. Verd. Säure ist widerstandsfähig. Murmann (*Österr. Chem. Ztg.* **7**, 272; *C.-B.* **1904** II, 394). Über die Zers. von gasförmigem HCl und HCl-Lsgg. durch Licht s. auch L. Backelandt (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, 194; *J. B.* **1886**, 316). — Wenn man HCl eine Spur von $MnCl_2$ zusetzt, so wird unter dem Einflusse des Lichtes durch den Luftsauerstoff unter intermediärer B. von $MnCl_4$ Chlor gebildet. $FeCl_2$ wirkt in gleicher Weise, aber schwächer. Die Umsetzung wird beschränkt durch die Ggw. einer gewissen Menge von freiem Cl, sowie durch die fortschreitende Verdünnung der HCl. Berthelot (*Compt. rend.* **108**, (1889) 24, 157, 477). S. auch S. 75 ff. bei B. von HCl.

5. *Verhalten gegen O und Luft.* — Salzsäuregas, mit $^1/_4$ Vol. O gemengt, bildet durch Elektrisieren W. und Cl; auch Platinschwamm, in diesem Gemenge allmählich erwärmt, fängt bei 121° an, W. zu bilden und Cl abzuscheiden. W. Henry (vgl. auch S. 104). — Mit Luft durch ein glühendes Rohr geleitetes HCl-Gas bildet Cl und Wasser. Oxland. (S. auch S. 49 ff. bei II., E., 3.) Erteilt der nichtleuchtenden Bunsen'schen Gasflamme eine rasch vorübergehende, sehr schwach grünlichblaue Saumfarbe und wird dabei unter Auftreten von Chlor zersetzt. Merz (*J. prakt. Chem.* **80**, 495; *J. B.* **1860**, 608).

6. *Gegen HNO_3.* — Läßt man zu HCl-Gas gasförmige HNO_3 treten, so erfolgt auch beim Erwärmen keine Rk. Austen (*Am. Chem. J.* **11**, (1889) 270; *J. B.* **1889**, 333). Vgl. auch S. 53 u. bei „Königswasser".

7. *Gegen SO_2 und SO_3.* — HCl und schweflige Säure zersetzen sich nicht in wss. Lsg.; als trockene Gase über Hg bilden sie W., Cl und S. Dumas (*Traité de Chim.* **1**, 146). — SO_3 absorbiert sehr viel HCl-Gas und wird zur wasserhellen Flüssigkeit, Aimé (*J. Pharm.* **21**, 88; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 79), zu Williamsons Chlorsulfonsäure. S. dort.

8. *Gegen verschiedene Halogensauerstoffverbindungen.* — HJO_3 bildet mit gasförmiger oder wss. Salzsäure JCl_3. — 2 Vol. Salzsäuregas zersetzen sich mit 1 Vol. Cl_2O unter Wärmeentw. in 1 Vol. Wasserdampf und 2 Vol. Cl. Ebenso wirkt HCl auf wss. HOCl. Balard. — Mit Salzsäure vermischtes Bromwasser entfärbt Indiglösung rascher, aber nicht reichlicher als salzsäurefreies. Schönbein.

9. *Gegen P und P_2O_5.* — Bei mehrstündigem Erhitzen von konz. wss. HCl mit amorphem P auf 200° im Rohr entsteht viel PH_3. Oppenheim (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 163; *J. B.* **1864**, 139). — 1 g P_2O_5 absorbiert beim Darüberleiten von HCl 227 ccm HCl. Bailey u. Fowler (*J. Chem. Soc.* **53**, 755; *J. B.* **1888**, 468). Vgl. bei P und P-Verbb.

10. *Gegen H_2O_2, Metallperoxyde, Persäuren und Persalze.* — Wss. HCl ist mit H_2O_2 mischbar und absorbiert etwas CO_2. (S. auch Bd. I, 1, S. 139.) Mit MnO_2, PbO_2, CrO_3 u. a. bildet HCl Chlorid und Cl. HCl wirkt auf MnO_2 auch bei Abwesenheit von W. ein. Hughes (*Phil. Mag.* **35**, 531; *J. B.* **1893**, 234). Vgl. auch Alessi (*Ber.* **22**, (1889) 485). (S. auch Chlor, Darst., S. 44 und 45.) — Beim Überleiten von trockenem HCl-Gas über CrO_3 wird unter lebhafter Wärmeentw. CrO_2Cl_2 gebildet. Das Gleiche tritt ein, wenn man CrO_3 mit 35 bis 40%iger HCl übergießt. Hierbei beträgt die Ausbeute 35% vom CrO_3; sie sinkt bei Anwendung schwächerer Säuren, und mit einer 20%igen Säure erhält man nur noch Chlor. W. Autenrieth (*Ber.* **35**, 2057; *C.-B.* **1902** II, 99). — Einw. auf BaO_2 s. dort. — Über die Rk. zwischen

$KMnO_4$ und HCl unter dem Einflusse von Katalysatoren s. J. WAGNER (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 33), bei Ggw. von $FeCl_3$ und anderen anorganischen Salzen s. J. BROWN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, 31; *C.-B.* **1905** I, 663; *Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 314). (Vgl. auch Cl, Darst., S. 46 u. 53.) — Nach E. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 2267) wird konz. HCl durch Sulfomonopersäure oxydiert; gasförmige HCl wirkt weniger energisch. KCl wird durch Persulfate in schwach salpetersaurer Lsg. unter Chlorentbindung zersetzt. Bei Ggw. von $AgNO_3$ bildet sich etwas Chlorat, aber nie Perchlorat. DITTRICH u. BOLLENBACH (*Ber.* **38**, (1905) 747).

11. *Gegen verschiedene Metalle.* — Hg wird von HCl nicht angegriffen, dagegen dann, wenn HCl mit überschüssigem O vermischt ist; es bildet sich dann oberflächlich weißes Hg_2OCl_2. BAILEY u. FOWLER (*J. Chem. Soc.* **53**, 755; *J. B.* **1888**, 468). — Sb löst sich in wss. HCl nur bei Ggw. von Sauerstoff. DITTE u. METZNER (*Compt. rend.* **115**, (1892) 936). — Die Lösungsgeschwindigkeit des Mg in HCl bestimmte KAJANDER (*Ber.* **13**, (1880) 2387), die Geschwindigkeit bei der Einw. von HCl auf bleihaltiges Zink. SPRING u. VAN AUBEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **11**, (1887) 505). — Über die Einw. von in organischen Lösungsmitteln gelöstem HCl auf Zink: ZECCHINI (*Gazz. chim. ital.* **27** I, 466; *J. B.* **1897**, 909). Eine Lsg. von HCl in Äther wirkt stärker als die Lsg. in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol; die Einw. steht also nicht im Verhältnis zur Dissoziation. ZECCHINI. — Bei der Einw. von trockenem, in wasserfreiem Benzol gelöstem HCl-Gas auf trockenes Zn wird dieses je nach der Reinheit aber nur ganz wenig angegriffen. FALK u. WATERS (*Am. Chem. J.* **31**, 398; *C.-B.* **1904** I, 1476). — Lsgg. von trockenem HCl in trockenem $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_5Cl, Bzl., $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_5$, S_2Cl_2, $SOCl_2$ üben auf Mg, Al, Cr, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cd, Sn, Bi, Cu, Ag, Sb, Au, Pt, As, Te, Pd eine sehr verschiedene Wirkung aus, doch zeigt sich, daß die Ggw. von W. nicht immer nötig ist, um die Stoffe in Rk. zu bringen. H. EASTMAN PATTEN (*J. of Phys. Chem.* **7**, (1903) 153; *C.-B.* **1903** I, 1209). S. auch KAHLENBERG *J. of Phys. Chem.* **9**, (1906) 477). — Über das Gleichgewicht, welches bei der Einw. von HCl auf Metalle zwischen diesem und dem entweichenden Wasserstoff eintritt, vgl. RIBALQUINE (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **1**, 279; *J. B.* **1889**, 65, 515; **1891**, 95): Zu den Versuchen wurde hauptsächlich elektrolytisch niedergeschlagenes Cu, auch Ag verwendet. Es tritt dasselbe chemische Gleichgewicht ein, gleichgültig, ob man Cu gegen HCl oder umgekehrt CuCl gegen H reagieren läßt. Vgl. auch JOUNIAUX (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1270, 1558).

Platinmohr wird bei gewöhnlicher Temp. von konz. Salzsäure bei Luftzutritt langsam unter B. von H_2PtCl_6 angegriffen, desgleichen Pt in Form von dünnen Blättchen bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl in Ggw. von O im Rohr auf 170^0. Auch Au und Te werden unter bestimmten Umständen angegriffen. Das Gemisch von HCl und O wirkt bereits bei einer Temp., die weit unter derjenigen liegt, bei welcher das HCl-Gas durch O oxydiert wird. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1497). — Au und Pt sind bei gewöhnlicher Temp. gegen rauchende HCl nicht mehr beständig, wenn die Einw. im Lichte stattfindet und speziell bei Ggw. von $MnCl_2$. Bei völliger Dunkelheit tritt auch in letzterem Falle keine Rk. ein. BERTHELOT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1297). — S. auch MALLET (*Am. Chem. J.* **25**, (1901) 430). — Rohe, selenhaltige HCl soll nach GEROCK (*Pharm. C.-H.* **34**, 360; *J. B.* **1893**, 303) Cu schnell lösen, wobei Se als Chlorüberträger wirkt. Es bleiben glänzende Schuppen von Kupferselenid zurück.

12. *Gegen Metalloxyde, -salze usw.* — Über die Einw. auf Oxyde s. Chloride, S. 104. Über die Einw. von HCl auf die Oxyde von Ba, Ca und Mg s. VELEY (*Chem. N.* **71**, 34; *J. B* **1895**, 509). — Über die Einw. von HCl auf Sb_2S_3 s. LANG (*Ber.* **18**, (1885) 2714),

auf $CuSO_4$ s. Latschinoff (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, 586, 657, 707; *J. B.* **1889**, 517). — Die Fähigkeit mancher Salze, wie Na_2HPO_4, Na_2SO_4, mit großer Begierde HCl zu absorbieren, ist nicht durch den Kristallwassergehalt dieser Salze bedingt, sondern beruht auf der B. eines sauren Salzes der betreffenden Säure und NaCl. J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 72; *J. B.* **1878**, 228) (vgl. S. 80). — Vanadate werden durch HCl-Gas völlig zerlegt. Nitrate werden durch HCl-Gas schon in der Kälte angegriffen, in der Wärme völlig in Chloride verwandelt. Pyrophosphate erleiden keine Umwandlung, während Pyroarsenate beim Erhitzen im HCl-Strome vollständig unter Verflüchtigung des As zersetzt werden. E. F. Smith u. J. G. Hibbs (*J. Am. Chem. Soc.* **11**, (1889) 578; **17**, (1895) 682; *J. B.* **1895**, 508). Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einw. von Salzsäure auf Marmor und isländischen Kalkspat ist der Konzentration der HCl proportional, beim Kalkspat jedoch nur für Tempp. von 15° bis 35° und nicht mehr bei 55°. W. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 173; **14**, 725; *J. B.* **1887**, 22, 25). — Eine alkoh. Lsg. von HCl wirkt zwar auf $CaCO_3$, nicht aber auf K_2CO_3. (Weil KCl in A. unl. ist.) Warren (*Chem. N.* **59**, 221; *J. B.* **1889**, 33). — Marmor wird durch HCl in Methylalkohol 40 mal langsamer als in W. bei gleicher Konz. angegriffen. Geiger (*Gazz. chim. ital.* **29**, I, (1899) 421). Über die Einw. von HCl auf $CaCO_3$ s. auch Boguski (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 558); Spring (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 658). — $AgNO_3$ wurde, in „inaktiven“ Lösungsmitteln (z. B. in wasserfreiem Ae. oder in Benzol) aufgelöst, durch eingeleitetes HCl-Gas auch in der Wärme nur spurenweise gefällt. Erheblichere Niederschläge wurden in alkoh. Lsg. erhalten und vollständige Zers. trat schon bei ganz minimalem Wasserzusatz ein. Hughes (*Phil. Mag.* **35**, 531; *J. B.* **893**, 234). — Über die Einw. von HCl auf NaBr und AgBr s. Potilitzin (*Ber.* **13**, (1880) 2044); über die gegenseitige Verdrängung von HFl und HCl s. Berthelot u. Guntz (*Compt. rend.* **98**, (1884) 463). (Vgl. Chloride, S. 104.)

13. *Gegen organische Substanzen.* — Bildet mit Alkohol Chloräthyl. Zerlegt Essigsäureanhydrid unter B. von Acetylchlorid und Essigsäurehydrat. Gal (*Compt. rend.* **54**, 1227; *J. prakt. Chem.* **88**, (1862) 438). Über die Einw. auf A. und Ae. s. auch bei Löslichkeit von HCl, S. 85. — Im völlig trockenen Zustand rötet HCl Lackmuspapier nicht sogleich und verkohlt es nach längerer Einw. G. Wilson (*Repert. Chim. appl.* **1**, 165; *J. B.* **1859**, 31).

B. *Flüssiger Chlorwasserstoff.* — Der durch Druck in den fl. Zustand versetzte HCl mischt sich mit fl. Kohlendioxyd und mit fl. H_2S. Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1866) 541); ll. in fl. H_2S. Mc. Intosh u. Steele (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 450; *C.-B.* **1904** II, 398). — Verdichtet man Salzsäuregas in Ggw. von Metallen, Oxyden oder Salzen, welche Körper dabei zunächst mit dem Gase und hierauf mit der fl. Säure in Berührung kommen, so lösen oder verändern sich nur wenige derselben, selbst bei mehrtägigem Verweilen unter der fl. Säure. Holzkohle, Borsäureglas, P, S, Se bleiben unverändert, J löst sich reichlich zur purpurroten Flüssigkeit; PCl_5 erweicht im Gase und bildet mit der fl. Säure eine farblose Lsg.; Ammoniumkarbonat wird ohne Gasentw. und ohne sich zu lösen in NH_4Cl verwandelt; NH_4Cl bleibt unverändert. — K entwickelt kein Gas und wird zu ungelöst bleibendem KCl, ebenso K_2CO_3; KCl bleibt unverändert, $KClO_3$ färbt sich gelb, Salpeter im Gase bräunlich, beide lösen sich nicht. — Na wird im Gase weiß und bläht sich auf, in der fl. Säure wird kein Gas entwickelt, aber das Na in NaCl verwandelt; Na_2CO_3 wird nur zu $^3/_4$ zu NaCl, Na_2S wird gelblichweiß, entwickelt kein Gas und wird zu NaCl. — Gefälltes $BaCO_3$ und $SrCO_3$ entwickeln kein Gas und lösen sich nicht, gehen aber fast ganz in Chloride über; CaO und $CaCO_3$ bleiben unverändert. Knochenerde wird nicht gelöst. — Mg wird matt, ohne Gas zu entwickeln oder sich weiter zu ver-

ändern; MgO, Ceroxyd lösen oder verändern sich nicht. — Al wird im Gase matt und löst sich rasch unter Gasentw. im fl. HCl; Thonerde verändert sich anscheinend nicht, aber zerfließt nach der Behandlung in feuchter Luft; Kieselsäure verändert sich anscheinend nicht, Titansäure löst sich wenig. — Natriumwolframat wird oberflächlich grün, Molybdänsäure tiefgrün, Ammoniummolybdat grasgrün, in keinem Falle tritt Lsg. ein. Molybdänsulfid bleibt unverändert. — Cr_2O_3 wird schwarzbraun, sonst nicht verändert; K_2CrO_4 wird im Gase rot, in der fl. Säure nicht weiter verändert. Uranoxyd wird im Gase heller gelb, nach dem Verweilen im fl. HCl in W. l. — MnO_2 wird weiß, ohne Gas zu entwickeln oder sich zu lösen; $KMnO_4$ zerfließt im Gase, löst sich nicht im fl. HCl; der dunkelgefärbte Rückstand färbt W. nicht. — As bleibt unverändert, As_2O_3 und Arsensäure lösen sich, auch Arsenjodür löst sich mit Purpurfarbe, Realgar löst sich nicht. — Sb bleibt blank, Antimonoxyd und Sb_2S_3 lösen sich, nicht aber Antimonsäure. Bi und Zn bleiben blank, ZnO löst sich träge. Cd, $CdCO_3$ bleiben unverändert, CdS wird in der fl. Säure, ohne sich aufzulösen, zu weißem $CdCl_2$. — Sn wird langsam ohne Gasentw. in eine weiße rissige Masse verwandelt, welche sich unvollständig in W., aber rasch in verd. Salzsäure löst; Zinnsäure löst sich nicht, kristallisiertes $SnCl_2$ zerfließt im Gase und löst sich im fl. HCl teilweise. — Blankes Tl wird ohne Gasentw. oberflächlich schwarz, so auch Pb, welches dann zur weißen Masse zerfressen wird. Pb_3O_4 und PbS werden weiß, ohne sich zu lösen; auch $PbCO_3$, PbJ_2 lösen sich nicht, letzteres entwickelt J und wird rötlichbraun. $PbCrO_4$ entwickelt im Gase Chromylchlorid, wird im fl. HCl zur weißen Masse, welche W. grünlich färbt, ohne sich viel zu lösen. — Blankes Fe wird langsam oberflächlich matt, FeS entwickelt kein Gas und verändert sich nicht, auch $FeSO_4$ löst sich nicht, aber wird matt gelblichweiß. — Kobaltoxyd wird teilweise in W. l., ebenso Kobaltokarbonat, welches im fl. HCl grünblau wird; $NiCl_2$ löst sich nicht. — Cu verliert seinen Glanz und wird oberflächlich zerfressen, CuO wird heller, nicht gelöst; der Rückstand ist ein grünlich gelbweißes Pulver, welches in W. schwarz wird, eine blaßblaue Lsg. bildet und schwarzes Oxyd hinterläßt; $CuSO_4$ wird hellbraun, löst sich aber nicht. — Quecksilberoxydul wird weiß, in W. l., Zinnober wird rötlichweiß, nicht gelöst, HgJ_2 färbt die Säure rot, ohne sich selbst zu verändern, Hg_2Cl_2 verändert sich nicht. — Ag und Pt werden nicht verändert, Ag_2O wird weiß, nicht gelöst, auch AgCl löst sich nicht. Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1866) 541). Trockener Lackmusextrakt wird im fl. HCl tiefrot, ohne sich viel zu lösen und färbt die Säure blaß, purpur- bis schwarzblau. Gore.

Alkohole und andere organische, sauerstoffhaltige Verbb. bilden mit fl. HCl Additionsverbb. und zwar Methylalkohol und HCl: $(CH_3OH)_3(HCl)_2$, Schmp. —64°; Acetaldehyd und HCl: $(CH_3CHO)_2(HCl)_3$, Schmp. —18°; Essigsäure und HCl: $(CH_3COOH)_2(HCl)_3$, Schmp. —53°; Essigester und HCl: $(CH_3COOC_2H_5)(HCl)_2$, Schmp. —75°. Mc. Intosh (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 588; *C.-B.* **1906** II, 101).

V. Untersuchung der Salzsäure. A. *Qualitative Prüfung.* — Die *qualitative* Prüfung in der rohen Salzsäure oder der Salzsäure des Handels betrifft den Nachweis von Verunreinigungen. (S. bei Verunreinigungen der Salzsäure, S. 81.) — Über den Nachweis von As in der Salzsäure s. auch Oster (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 463); A. Hilger (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 393; *J. B.* **1875**, 923); Blattner u. Brasseur (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 211); Hager (*Pharm C.-H.* **1884**, 265); Schlickum (*Chem. Ind.* **9**, (1886) 92); Otto (*Ausmittlung der Gifte, Braunschweig* **1884**, 146); Krauch (*Prüfung der Reagentien*, 2. Aufl., S. 16). — Über den Nachweis von *freiem Cl in Salzsäure* s. Kupferschläger (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 134; *J. B.* **1889**, 2328); G. A. Le Roy (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 729; *J. B.* **1889**, 2329). — Über die Bestimmung kleiner Mengen HNO_3 in Handelssalzsäure s. B. N. Gottlieb (*Chem. Ztg.* **30**, 766; *C.-B.* **1906** II, 817). — Über den qualitativen Nachweis der anderen Verunreinigungen und

deren quantitative Bestimmung s. LUNGE-BÖCKMANN (*Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Berlin* **1899**, Bd. 1, S. 358).

B. *Quantitative Bestimmungsmethoden.* a) *Gewichtsanalytisch.* — 1. Durch Fällung mit $AgNO_3$. — 2. Eindampfen mit überschüssigem PbO. — 3. Eindampfen mit NH_3. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **108**, (1859) 64). — 4. Durch Neutralisation mit $BaCO_3$ und Eindampfen der Lsg. oder Behandlung mit überschüssigem Kalkspat und Wägung des Rückstandes. MARSSON (*Chem. N.* **81**, (1900) 73); COWLEY (*Pharm. J.* [4] **23**, 409; *C.-B.* **1906** II, 1581). Näheres s. KONINCK-MEINEKE, *Mineralanalyse* **2**, (1904) 319. — 5. Neutralisation mit $NaHCO_3$, Eindampfen der Lsg., Wägung des NaCl. ACREE u. BRUNEL (*Am. Chem. J.* **36**, 117; *C.-B.* **1906** II, 1081).

b) *Maßanalytisch.* — 1. Acidimetrisch. — 2. Jodometrisch. GRÖGER (vgl. bei Jodsäure und Jodaten). — 3. Durch $AgNO_3$ (direkt) nach erfolgter Neutralisation (s. unten). — 4. Durch $AgNO_3$ (Restmethode) s. bei Untersuchung der Chloride, S. 116.

c) *Durch Bestimmung der Dichte.* — Vgl. bei wss. HCl Tabellen über D., S. 89 ff. —

C. *Spezielle Methoden.* *Gasförmiger HCl.* — Wird durch KOH oder Natronkalk absorbiert und gewogen oder nach der Absorption acidimetrisch bestimmt oder in $AgNO_3$-Lsg. aufgefangen und dann gewichts- oder maßanalytisch bestimmt. Man kann auch nach Absorption durch KOH oder Na_2SO_4 die Bestimmung gasometrich durchführen.

Bestimmung von HCl neben Cl. — S. YOUNGER (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 88; *J. B.* **1889**, 2328), HASENCLEVER (WINKLER, *Industriegase* II, 318). (Vgl. bei freiem Cl, S. 74.)

Bestimmung von freiem HCl neben sauren Phosphaten: FRIEDHEIM u. LEO (*C.-B.* **1891** a, 995; *J. B.* **1891**, 2422). — *Bestimmung von HCl neben H_2S:* A. CLASSEN u. O. BAUER (*Ber.* **16**, (1883) 1061), *neben HCN:* Th. W. RICHARDS u. S. K. SINGER (*Am. Chem. J.* **27**, 205; *C.-B.* **1902** I, 949). — *In Essig:* A. HILGER (*Z. angew. Chem.* **2**, 24; *J. B.* **1889**, 2578); — *in Eisenbeizen:* PH. EYER (*Chem. Ztg.* **30**, 1205; *C.-B.* **1907** I, 190).

Nachweis und Bestimmung von HCl im Magensaft: J. BOUIS (*Compt. rend.* **73**, 1109; *J. B.* **1871**, 889); ELLENBERGER u. HOFMEISTER (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 215); BOAS (*C.-B.* **1886**, 154, 483); GÜNZBURG, v. HÖSSLIN, v. D. VELDEN, UFFELMANN, ALT u. KUHN, F. HAAS (*J. B.* **1888**, 2601); SJÖQUIST (*Z. physiol. Chem.* **13**, 1; *J. B.* **1888**, 2602); S. MINTZ (*J. B.* **1889**, 2552); v. JACKSCH (*Monatsh.* **10**, (1889) 464); H. LEO (*C.-B.* **1889** II, 268); BLUMENAU (*Ann. chim. farm.* [4] **10**, (1889) 31); R. SCHÄFFER (*C.-B.* **1889** I, 34); P. GIACOSA u. MOLINARI (*Ann. chim. farm.* [4] **9**, 13; *Arch. Pharm.* [3] **27**, (1889) 322); J. BOAS (*C.-B.* **1889** I, 34); SANSONI (*Ann. chim. farm.* [4] **9**, (1889) 329); SANSONI u. MOLINARI (*Ann. chim. farm.* [4] **10**, (1889) 57); KRUKENBERG, REISEHAUER, KLEMPERER, BUNNEMANN (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 648); STINTZING (*C.-B.* **1889** I, 551); PENZOLDT u. KOST (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 380); KASASS (*Russ. Z. Pharm.* **33**, 21; *J. B.* **1894**, 2425); KUTUSOW (*Berl. klin. Wochenschrift* **31**, 315; *J. B.* **1894**, 2425); SCHÜLE (*Münch. med. Wochenschr.* **1894**, Nr. 40; *J. B.* **1894**, 2425); FAWITZKY (*Ber.* **25**, (1892) 341); GEIGEL u. BLASS (*C.-B.* **1892** II, 51); v. MIERCZYNSKI (*C.-B. Med.* **15**, 1073; *J. B.* **1894**, 2426); TICHLENOFF (*C.-B.* **1892** I, 673); G. TOEPFER (*Z. physiol. Chem.* **19**, 104; *J. B.* **1894**, 2425); P. MOHR (*Z. physiol. Chem.* **19**, 647; *J. B.* **1894**, 2426); LESCŒUR (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 142; *J. B.* **1895**, 2740); J. WINTER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 433; *J. B.* **1895**, 2740); SJÖQUIST (*C.-B. Physiol.* **9**, 460; *J. B.* **1895**, 3090, **1897**, 484); O. COHNHEIM u. H. KRIEGER (*Münch. med. Wochenschr.* **47**, 381; *C.-B.* **1900** I, 996); G. MEILLÈRE (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, 404; *C.-B.* **1900** II, 65); F. SIMON (*Berl. klin. Wochenschrift* **43**, 1431; *C.-B.* **1906** II, 1883). (S. auch Physiologisches Verhalten, S. 103.)

VI. Anwendung. — Der größte Teil dient zur Darst. von Chlor, welches wieder weiter auf Chlorkalk, Hypochlorite, Chlorate verarbeitet wird. — Schwache Salzsäure wird verwendet zur Reinigung von Koks, Eisenerzen, Thon, zur Darst. von verschiedenen Chloriden, zur Wiederbelebung von Knochenkohlen, in der Textilindustrie, zur Darst. von CO_2, in der Theerfarbenindustrie, Keramik, Fettindustrie, zur Reinigung des Eisens (Beizen) und Zinks, zur Herstellung von Kältemischungen (mit Na_2SO_4 oder Schnee) usw. — Nach einem Vorschlage von ED. DONATH u. E. ORNSTEIN (*D. R.-P.* 110079 (1898); *C.-B.* **1900** II, 301) soll aus gebrauchter Gasreinigungsmasse mittels konz. roher HCl Berlinerblau ausgezogen und aus dieser Lsg. durch Zusatz von W. wieder gefällt werden. — Salzsäure wird auch in der Medizin verwendet. — Für analytische Zwecke als Lösungsmittel, zur Darst. von Königswasser, in der Acidimetrie, zur Trennung verschiedener Verbb. Über die Trennung der Metallsulfide mittels HCl-Gas s. MOYER (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 641; *J. B.* **1899**, 317); JANNASCH u. HEIMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 473, 488; *C.-B.* **1907** I, 423); FRIEDHEIM u. JACOBIUS (*Z. anal. Chem.* **44**, 465; *C.-B.* **1905** II, 987); JANNASCH (*Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig* **1897**, S. 169); über die Trennung von WO_3 und SiO_2 mittels gasförmigem HCl s. C. FRIEDHEIM, HENDERSON, PINAGEL (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 396; *C.-B.* **1905** II, 516). — Über HCl-Lsg. als Urmaß in der Titrimetrie s. MOODY (*J. Am. Chem. Soc.*

73, (1898) 658; *C.-B.* **1898** II, 638); RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 578); W. A. ROTH (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 716); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 815).

VII. Physiologisches Verhalten. — Die HCl-haltigen Gase der Fabriken wirken schädlich auf die Vegetation. J. SCHRÖDER (*Landw. Versuchsstat.* **24**, (1879) 392; *J. B.* **1879**, 1089). Über HCl-Schäden bei Getreide s. P. SORAUER (*Ber. Bot.* **21**, (1904) 526; *C.-B.* **1904** I, 688). S. auch CHRISTEL (*Wagners Jahresber.* **1874**, 277); SONNENSCHEIN (*Dingl.* **200**, (1871) 336); HASENCLEVER (*Chem. Ind.* **2**, (1879) 225, 275); HAMBURGER (*J. Soc. Chem. Ind.* **1884**, 202).

HCl bewirkt in einer Verdünnung von 3.4‰ mit Luft bei Tieren lebensgefährliche Erkrankungen. Menschen vertragen mit 0.05% HCl nur kurze Zeit. LEHMANN (*C.-B.* **1888**, 258; *J. B.* **1888**, 2443). S. auch LUNGE (*Sodaindustrie*, Bd. II, (1894) 38).

Über das Verhalten der Salzsäure des Magensaftes in den verschiedenen Zeiten der Verdauung s. ROTHSCHILD (*J. B.* **1887**, 2320). — Über den HCl-Gehalt des Magens s. auch CAHN u. v. MERING (*J. B.* **1887**, 2320); v. HÖSLIN (*J. B.* **1888**, 2601); C. H. HILDEBRAND (*J. B.* **1889**, 2150); v. MORACZEWSKI (*J. B.* **1896**, 2077); STRAUSS (*J. B.* **1896**, 2077); KWIATOWSKI (*J. B.* **1896**, 2078); F. WINKLER (*C.-B. Med.* **39**, 1009; *J. B.* **1898**, 379); H. LEO (*Z. klin. Med.* **36**, 77; *J. B.* **1898**, 380); DE JAGER (*C.-B. f. med. Wiss.* **36**, 433; *J. B.* **1898**, 380); SIRINGO (*Gazz. chim. ital.* **29**, 476; *J. B.* **1898**, 403); EINHORN (*Fortschr. Medic.* **19**, 553; *C.-B.* **1901** II, 659); MOORE, ALEXANDER, KELLY u. ROAF (*Proc. Roy. Soc.* **76**, B, 138; *C.-B.* **1905** II, 152); A. BENRATH u. F. SACHS (*Pflügers Arch.* **109**, 466; *C.-B.* **1905** II, 1108); L. v. ROLVER (*Pflügers Arch.* **110**, 416; *C.-B.* **1906** I, 418); H. DRESER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*; *C.-B.* **1906** II, 806); H. DANNEEL (*Pflügers Arch.* **114**, 108; *C.-B.* **1906** II, 1074); F. TANGEL (*Pflügers Arch.* **115**, 64; *C.-B.* **1906** II, 1684). — (S. auch bei Untersuchung der Salzsäure, S. 102.) — Über den Einfluß von HCl auf die Alkalescenz des Blutes s. A. LANDAU (*Arch. exp. Path.* **52**, 271; *C.-B.* **1905** I, 619). — Über die Wirkung der HCl auf den tierischen Organismus s. auch WALTER (*Arch. exp. Path.* **7**); EPPINGER (*Wien. klin. Wochenschr.* **1906**, Nr. 5); POHL u. MÜNZER (*C.-B. Physiol.* **20**, 232; *C.-B.* **1906** II, 445); A. LOEWY (*C.-B. Physiol.* **20**, 336; *C.-B.* **1906** II, 966). — Über den Einfluß der HCl auf die Entw. der Hefe s. HAYDUCK (*J. B.* **1882**, 1249). — Über die antiseptische Wirkung der Salzsäure s. N. SIEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 433); P. MIQUEL (*Monit. scient.* [3] **14**, 170; *J. B.* **1884**, 1525).

VIII. Chloride. — Die Salzsäure ist eine einbasische, starke Säure und hat die größte Avidität. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* I, (1882) 152). Über die Neutralisationswärme der HCl mit verschiedenen Basen s. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* II, (1882) 316). Vgl. auch die bei wss. HCl angegebene Literatur, S. 94.

Übersicht: A. Normale Chloride, S. 103. — B. Saure Chloride, S. 110. — C. Doppelchloride, S. 111. — D. Andere Chloridadditionsverbindungen, S. 115.

A. *Normale Chloride.* a) *Vorkommen.* — In großer Menge im Mineralreich, in Wässern usw. vgl. S. 43 bei Cl, Vorkommen.

b) *Bildung und Darstellung.* 1. *Durch Einwirkung von Cl auf Metalle.* — Viele Metalle vereinigen sich mit trockenem Cl unter Feuererscheinung. Bei gewöhnlicher Temp. verbrennen im Chlorgase: K in Stücken, As, Sb oder Bi als Pulver, Sn als Stanniol nach einiger Zeit, unechtes Blattgold, durch H reduziertes Cu oder Ni. — In der Hitze verbrennen: Na, W, Mn, Zn, In, Tl, Te, Fe, Co und zum Kochen erhitztes Hg. — Pb, Ag, Au und Pt vereinigen sich zwar mit Cl, aber bei keiner Temp. unter Feuererscheinung. — Bringt man in eine mit trockenem Cl gefüllte, 1 bis 2 Liter fassende Flasche folgende 0.75 mm dicke Metallstangen oder Drähte, welche mit unechtem Blattgold umwickelt und durch dessen Entzündung erwärmt werden, so zeigt sich folgendes: Sb oder Bi wird glühend, tropft herab und verbrennt mit Funkensprühen und glänzendem weißem Licht. Eine ausgeglühte, zur Spirale gewundene Uhrfeder verbrennt unter Erglühen mit dickem braunrotem Nebel, eine feinere zeigt lebhafteres Licht mit Funkensprühen. Sehr feiner Kupferdraht erglüht ohne Funken, Messingdraht verbrennt vollständig unter lebhaftem Sprühen. Argentan wird weißglühend, die herabfallenden Tropfen zerspringen mit schönem Lichtglanz. Drähte von Zn, Cd, Pb, Ni, Ag, Au, Pt oder Pd lassen sich auf diese Weise nicht entzünden, BÖTTGER (*Pogg.* **43**, (1838) 660). Ein schwach glühender Kupferdraht verbrennt im Chlorgase völlig zu herabtropfendem CuCl. WÖHLER (*Berz. J. B.* **19**, 215). — Vollkommen trockenes Cl wirkt auf Na nicht ein. WANKLYN (*Chem. N.* **20**, (1869) 271). Gut getrocknetes, unechtes Blattgold bleibt in sorgfältig getrocknetem Cl lange Zeit unverändert, ebenso Mg und Zinkfolie; Ag wird nur langsam, Bi nur oberflächlich angegriffen. COWPER (*J. Chem. Soc.* **43**, 153; *J. B.* **1883**, 279). Ein Messingdraht konnte in trockenem Cl nicht verbrannt werden, wohl aber bei Zusatz eines Tropfens Wasser. KREUSLER (*Ber.* **24**, (1891) 3947). Über die Einw. von Cl auf Metalle s. auch S. 64 bei Cl, Chemisches Verhalten.

2. *Durch Einwirkung von Cl auf Metalloxyde.* — Chlorgas zers. einige Metalloxyde (Ag_2O) bei gewöhnlicher, andere bei erhöhter Temp. (Erdalkalien) zu Metallchlorid und O-Gas, dessen Vol. die Hälfte des absorbierten Cl beträgt. J. Davy. Gay-Lussac u. Thénard. Cl-Gas zersetzt zum Glühen erhitztes BaO, SrO, CaO mit lebhafter Feuererscheinung, MgO ohne Erglühen erst bei höherer Temp., aus Al_2O_3 und schwieriger noch SiO_2 werden erst nahe der Weißglut kleine Mengen Chlorid gebildet. Auch die Oxyde des Zn, Cd, Cu, Ni, Pb werden leicht, Fe_2O_3 und Kobaltokobaltioxyd werden schwieriger zersetzt; MoO_3 WO_3 und Cr_2O_3 bilden Oxychloride, aus $MnCO_3$, As_2O_3, Sb_2O_5 und SnO erzeugt Cl anfangs ein Gemenge von Chlorid und den höheren Oxyden oder Säuren, bei stärkerem Glühen gehen diese fast vollständig in Chlorid über. R. Weber (*Pogg.* **112**, 619; *C.-B.* **1861**, 376; *J. B.* **1861**, 147). Vgl. auch bei Cl, Chemisches Verhalten, S. 64.

3. *Durch Einwirkung von HCl auf Metalle.* — Mehrere Metalle bilden, teils bei gewöhnlicher Temp., teils in der Glühhitze oder beim Durchschlagen elektrischer Funken mit HCl-Gas Metallchlorid und $^1/_2$ Vol. H. (Vgl. bei HCl, Chemisches Verhalten, S. 99.)

4. *Durch Einwirkung von HCl auf Metalloxyde, Karbonate usw.* — Die meisten Metalloxyde werden durch Salzsäure unter B. der entsprechenden Chloride und W. zersetzt. Ebenso werden Karbonate, Sulfide usw. durch HCl unter B. der Chloride zersetzt. (Vgl. auch bei HCl, S. 99.)

5. *Aus Metalloxyden und Kohle beim Erhitzen im Chlorstrom.* — Mit Kohle gemengt und zum Glühen erhitzt, bilden mehrere Metalloxyde beim Hindurchleiten von Cl Chlorid und CO oder CO_2. Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch.* **2**, 143). Örstedt (*Pogg.* **5**, (1825) 132). Dieses Verfahren dient zur Bereitung von $CrCl_3$, $SiCl_4$ und der Erdmetallchloride. S. Quesnevilles Apparat (*J. Pharm.* **15**, 328; *Schw.* **56**, (1829) 373); Wöhler (*Ann.* **111**, (1859) 233). S. auch über die Sublimation des $ThCl_4$ im Cl-Strom aus einem glühenden Gemisch von ThO_2 und Kohle: Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 922; *C.-B.* **1904** II, 977).

6. *Bei verschiedenen Zersetzungen der Hypochlorite, Chlorate, Perchlorate* entstehen Chloride. (Vgl. bei diesen Verbb.)

7. *Bei der Zersetzung von Bromiden und Jodiden durch HCl oder Cl.* — Trockener HCl zersetzt bei 700° und leichter bei höherer Temp. das AgJ unter B. von AgCl, Jod, H und HJ; AgBr wird bereits bei etwas niedrigerer Temp. unter Auftreten von HBr, Hg_2J_2 wird auch beim Rotglühen im HCl-Gase nicht zersetzt, NH_4J kann in diesem Gase verdampft werden, bei 360° bis 440° wird etwas NH_4Cl gebildet. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 200; *J. B.* **1867**, 171).

8. *Durch Einwirkung von Cl auf Sulfide oder von Chlorschwefel auf Metalle* (Sb). Vgl. bei „Chlorschwefel".

9. *Durch Behandlung von Metallen, Metalloxyden oder -sulfiden mit PCl_3, PCl_5 oder Phosphorsulfochlorid.* Vgl. bei diesen Verbb.

10. *Durch Einwirkung eines HCl-O-Gemisches auf Metalle.* — Platinmohr wird bei gewöhnlicher Temp. von konz. HCl bei Luftzutritt langsam unter B. von H_2PtCl_6 angegriffen, desgleichen Pt in Form von dünnen Blättchen bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl in Ggw. von O im Rohr auf 170°. Ebenso wie Platinblättchen verhält sich Blattgold, während amorphes, nicht metallisch glänzendes Au bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen wird. Eine Stange Te, die teilweise in HCl eintaucht, bedeckt sich an ihrem oberen Teile mit kleinen, hellgelben Tröpfchen von $TeCl_4$. Das aus einer Telluralkaliverb. gefällte und mehrfach im H-Strom sublimierte Te scheint etwas langsamer angegriffen zu werden, doch ist bei 100° im Rohr in Ggw. von O die Einw. eine sehr rasche. Die erwähnten drei Substanzen werden also von dem HCl-O-Gemisch bereits bei einer Temp. angegriffen, die weit unter derjenigen liegt, bei welcher das HCl-Gas durch O oxydiert wird. C. Matignon (*Compt. rend.* **134**, 1497; *C.-B.* **1902** II, 324). — Sämtliche Metalle der Pt-Gruppe werden durch das HCl-O-Gemisch in Chloride übergeführt. Pd löst sich, wenn es in Form von

dünnem Blech in einem mit O gefüllten Glase der Einw. von konz. HCl bei gewöhnlicher Temp. ausgesetzt wird, langsam zu $PdCl_2$ auf. Ru wird in Form von Schwamm bei gewöhnlicher Temp. nur äußerst langsam angegriffen, im Rohr bei 125° aber im Laufe von einigen Stunden gelöst. Ir ist in kompakter Form gegen das HCl-O-Gemisch, wenn es frei von Fe ist, in der Kälte beständig, dagegen wird es bei 150° im Rohr im Laufe einiger Stunden merklich angegriffen. Gekörntes Rh reagiert mit dem Gemisch in der Kälte nicht, bei 150° langsam, rascher bei 200°. Os löst sich als Schwamm bei 150° in dem HCl-O-Gemisch langsam auf. MATIGNON (*Compt. rend.* **137**, 1051; *C.-B.* **1904** I, 254).

11. *Durch Einwirkung eines mit S_2Cl_2-Dämpfen beladenen Cl-Stroms auf erhitzte Oxyde und Oxysalze.* — Auf diese Weise lassen sich wasserfreie Chloride darstellen. Ist das darzustellende Chlorid flüchtig, so vermeidet man einen Überschuß von S_2Cl_2, ist es dagegen schwerflüchtig, so beschleunigt man die Umwandlung des Oxyds durch einen Überschuß von S_2Cl_2. SiO_2 liefert auf diese Weise bei Dunkelrotglut $SiCl_4$, aus Al_2O_3 wird Al_2Cl_6,SCl_4 gebildet, ThO_2 liefert bei heller Rotglut $ThCl_4$. Ebenso lassen sich die Chloride von Pr, Nd, Sa, V bei Einhaltung bestimmter Bedingungen erhalten. MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, 631; *C.-B.* **1904** I, 1056). Über die Darst. des $ThCl_4$ s. auch R. J. MEYER u. GUMPERT (*Ber.* **38**, (1905) 817). — WO_3 liefert beim starken Erhitzen im Cl-S_2Cl_2-Strom das Oxychlorid WO_2Cl_2, bei weniger starkem Erhitzen $WOCl_4$. Cr_2O_3 und Fe_2O_3 gehen im Cl-S_2Cl_2-Strom bereits unterhalb Rotglut rasch und vollständig in die entsprechenden Chloride über, ebenso NiO und CoO bei etwa 400°. Auch die Oxyde von Zn, Mn und Sn lassen sich leicht in die entsprechenden Chloride umwandeln, wenn man ein vorzeitiges Schmelzen der Massen vermeidet. — Wie die Oxyde werden auch die Oxysalze, so z. B. $CaSO_4$, $BaSO_4$, $BaCO_3$, durch Erhitzen im Cl-S_2Cl_2-Gemisch in die Chloride verwandelt, MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, 760; *C.-B.* **1904** I, 1191).

12. *Durch Einwirkung von mit Cl oder HCl gesättigtem Petroleum auf Oxyd.* — Das Oxyd (Al_2O_3) wird auf Rotglut erhitzt und die Dämpfe von bei möglichst niedriger Temp. mit Cl oder HCl-Gas gesättigtem Petroleum darüber geleitet. (Man kann auch Naphthalinchlorid und CCl_4 anwenden.) WARREN (*Chem. N.* **55**, 192; *J. B.* **1887**, 381).

13. *Durch Einwirkung von CCl_4 oder einem Gemenge von Cl und CO auf Oxyde.* — Durch Einw. von CCl_4 auf die Oxyde des Cr, Al, Ti, Nb, Ta, Zr lassen sich die entsprechenden Chloride erhalten. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **104**, 111; *J. B.* **1886**, 380). In gleicher Weise reagiert CCl_4 mit den Oxyden des Co, Ni, sowie mit WO_3, und MoO_3. Diese wasserfreien Chloride lassen sich auch erhalten, wenn man auf die zur Rotglut erhitzten Oxyde eine Mischung von Cl und CO einwirken läßt. SiO_2 und Borsäure widerstehen dem Gemisch von Cl und CO, wie auch dem CCl_4. Bei der Einw. von CCl_4 auf Chromylchlorid erhält man das violette Chromchlorid, ferner $COCl_2$ und freies Cl. H. QUANTIN (*Compt. rend.* **104**, 223; *J. B.* **1886**, 380). (Vgl. unter 5) und 12).)

14. *Aus Chloriden durch einfache oder doppelte Umsetzung.* — $HgCl_2$ bildet mit Antimon Hg und $SbCl_3$, mit Sb_2S_3 Mercurisulfid und $SbCl_3$. — NH_4Cl, zu 5 bis 8 Teilen mit den folgenden Substanzen gemengt, verwandelt sie beim Glühen in Chloride: Alkalisulfate [mit Ausnahme des Lithiumsulfats, welches nicht zersetzt wird, H. ROSE (*Pogg.* **85**, 443; *J. B* **1852**, 714)] vollständig, KJ und KBr unvollständig, NaFl schwierig, Salpeter leicht und vollständig; Natriumphosphat wird unter B. von NaCl und etwas PCl_5 teilweise zersetzt; — $BaSO_4$ unvollständig, Baryumselenat wird zu einem durch Se gefärbten Gemenge von $BaCl_2$ und Baryumselenit, $CaFl_2$ wird schwierig zersetzt; — Al_2O_3 verflüchtigt sich teilweise, $Al_2(SO_4)_3$ ganz als $AlCl_3$, Kalialaun hinterläßt Kaliumaluminiumchlorid. Fe_2O_3 verflüchtigt sich teilweise als $FeCl_3$. ZnO, PbO, PbS, $ZnSO_4$ verflüchtigen sich bei Luftzutritt schwierig, aber vollständig als Chloride; — Arsennickel hinterläßt $NiCl_2$, Silberoxyd ein Gemenge von AgCl und Metall, Manganoxyde werden zu oxydhaltigem $MnCl_2$. Auch Alkalichromate und -titanate geben Alkalichloride, ebenso die Alkalisalze der Säuren des As, Sb und Sn, wobei sich Chlorverbb. dieser drei Metalle verflüchtigen. — Beim Glühen von Borax, $Ca_3(PO_4)_2$, Magnesiumsulfat oder -arsenat, dichtem SiO_2, ferner den Oxyden des Wismuths, Nickels und Kobalts mit NH_4Cl entstehen keine Chloride. H. ROSE (*Pogg.* **73**, 582; **74**, 562; *J. B.* **1847** u. **1848**, 939).

15. *Mittels wässeriger HCl.* — Wss. Lsgg. von Chloriden erhält man bei der Einw. von wss. HCl auf Metalloxyde oder Karbonate, bei der Einw. von wss. HCl auf gewisse Metalle, auch bei der Behandlung anderer Metalle mit einem Gemisch von HCl und HNO_3. Auch einige Sulfate werden durch HCl unter B. von Chloriden zersetzt, namentlich $CuSO_4$, $NiSO_4$, $HgSO_4$, Kane (*Ann.* **9**, (1834) 1; *Berz. J. B.* **17**, 145), und Na_2SO_4, welches beim Übergießen mit Salzsäure NaCl ausscheidet. Bolley (*Ann.* **75**, 241; *J. B.* **1850**, 274).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Chloride sind teils bei gewöhnlicher Temp. fl. und dabei sehr flüchtig (Sn, As, Sb), teils fest, aber leicht schmelzbar und größtenteils in der Glühhitze flüchtig (Sb, Bi, Zn). Daher die älteren Namen; *Metallöle, Metallbutter,* und für die festeren Metallchloride, (Ag, Pb) *Hornmetalle.* Die nicht in der Hitze zersetzbaren Chloride sind fast sämtlich flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle, und zwar wächst bei den Chlorverbb. des Rb, Cs, K, Na, Li die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältnis mit ihrem Atomgewicht. Bunsen (*Ann.* **138**, (1866) 263). — Über die flüchtigen Chlorverbb. s. auch Rose, *Handb.* **1**, (1867) 707. — Die Metallchloride lösen sich reichlich in W., mit Ausnahme des AgCl, CuCl, TlCl, HgCl, AuCl und $PtCl_2$, welche sich nicht oder nur sehr wenig auflösen. Diese Lsgg. scheiden beim Abdampfen oder Abkühlen teils wasserfreie Chloride ab (NaCl), teils geben sie wasserhaltige Kristalle, welche bei stärkerem Erhitzen entweder unter Verlust von W. wasserfreie Chloride zurücklassen, oder sich ganz oder teilweise in HCl und Metalloxyd zersetzen (so die Lsgg. des MgO oder des Al_2O_3 in HCl).

HCl löst einige in W. unl. Metallchloride (CuCl und AgCl), sie löst $PbCl_2$ und $HgCl_2$ viel reichlicher als W., fällt aber die Alkalichloride, wie auch $BaCl_2$, TlCl aus ihrer wss. Lsg. Über die Wirkung von HCl auf die Löslichkeit der Chloride ($CaCl_2$, $MgCl_2$) s. R. Engel (*Compt. rend.* **102**, (1886) 619; **104**, (1887) 433; **117**, (1893) 485); G. Jeannel (*Compt. rend.* **103**, (1886) 381; *J. B.* **1886**, 155). Vgl. auch Saure Chloride, S. 110. — Über die Löslichkeit von Alkalichloriden in Ätzalkalien s. Winteler (*Z. Elektrochem.* **7**, 360; *C.-B.* **1901** I, 85). — Einige Chloride lösen sich in A., Ae. und flüchtigen Ölen.

Über die Bildungswärme der Chloride, den Einfluß der Chloride auf die Inversionsgeschwindigkeit der HCl s. bei HCl, S. 93 u. 94. — Über die Viskosität der Lsgg. der Alkalichloride im Vergleich zu jenen der Chlorate, Bromide, Jodide s. A. Sprung (*N. Arch. phys. nat.* **53**, 112; *J. B.* **1875**, 38). Die Chloride der Alkalien stehen in derselben Reihenfolge in bezug auf ihr Mol.-Vol., Diffusionsgeschwindigkeit, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption. J. H. Long (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 71).

d) *Chloridhydrate.* — Nach Thomsen (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, (1882) 430 ff.) läßt sich die Zus. der Mehrzahl der wasserhaltigen Metallchloride durch die folgenden vier Formeln ausdrücken: $RCl_2,2H_2O$ — $RCl_2,4H_2O$ — $RCl_2,6H_2O$ — $RCl_2,8H_2O$, in welchen R entweder ein Atom eines zweiwertigen oder zwei Atome eines einwertigen Metalls bezeichnet. Die erste Gruppe umfaßt die isomorphen, im rhombischen System kristallisierenden Chlorverbb. des Ba, Cu, Mn, Hg, die zweite Gruppe die Chlorverbb. des Na, Mn, (Dy), Fe mit dem monoklinen System angehörenden Kristallen. Die dritte Gruppe zerfällt in zwei Unterabteilungen, von welchen die erste die isomorphen Chlorverbb. des Mg, Ni, Co, Mn enthält, welche monoklin kristallisieren, während die zweite die im hexagonalen System kristallisierenden Chlorverbb. des Ca und Sr umfaßt. An diese zweite Abteilung reiht sich die sehr große Gruppe der sechs Moleküle W. enthaltenden Salze der Chlor-, Brom- und Jodplatinwasserstoffsäure, der Chlor- und Fluorzinnsäure usw., welche sämtlich hexagonale, mit dem $CaCl_2$ und $SrCl_2$ isomorphe Kristalle

bilden. Zu der vierten Gruppe gehört die Verb. $CoCl_2,8H_2O$, welche dem regulären System angehört. — Mit der ersten Gruppe der Chlorverbb. sind mehrere Reihen wasserfreier Salze isomorph, nämlich Sulfate, Formiate, Perchlorate, Perjodate und Permanganate verschiedener Metalle. Die Chloride mit 4 Mol. W. sind ebenfalls isomorph mit Sulfaten und Formiaten, wenn diese 2 Mol. W. enthalten. Auch die beiden anderen Gruppen von Chloriden mit 6 bzw. $8H_2O$ sind isomorph mit verschiedenen Gruppen anderer Salze, die 2 Mol. W. weniger enthalten als jene. Daraus wird geschlossen, daß diese 2 Mol. W. der Chlorverbb. als Bestandteile des Säureradikals auftreten und daß das einfache Mol. der Chlorwasserstoffsäure als H_2ClOH aufzufassen ist. Thomsen. (Vgl. HCl, S. 96.)

Über die *Konstitution* der Halogenidhydrate s. Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 50, 82 ff.). Das Hydrat $Cl_4Pt(OH_2)_2$ ist eine Säure und hat die Konstitution $Cl_2 Cl_2 Pt \lessdot {}^{OH_2}_{OH_2}$. Das Platinchloriddihydrat ist in wss. Lsg. in folgender Weise elektrolytisch dissoziiert: $\left[Pt^{Cl_4}_{(OH)_2}\right]^{--} + 2H^+$ und sein chemischer Charakter als zweibasische Säure kommt in der Salzbildung zur Geltung, die z. B. mit $AgNO_3$ erfolgt nach:

$$\left[Pt^{Cl_4}_{(OH)_2}\right]H_2 + 2AgNO_3 = \left[Pt^{Cl_4}_{(OH)_2}\right]Ag_2 + 2HNO_3.$$

Ähnlich wie $PtCl_4$ verhalten sich $AuCl_3$ und alle Halogenide, die in wss. Lsg. nicht elektrolytisch dissoziiert sind. Andere Verhältnisse müssen sich aber bei den in wss. Lsg. elektrolytisch dissoziierten Halogeniden einstellen. Sofern die Dissoziation nicht vollständig ist, wird sich das Hydrat des nicht in Metall- und Halogenionen dissoziierten Teiles des Salzes als Säure verhalten, d. h. H-Ionen abgeben. Dagegen wird ein anderer Teil des Halogenids in normaler Weise in Metall- und Halogenionen gespalten sein. In der wss. Lsg. solcher Halogenide werden deshalb gleichzeitig H- und Halogenionen vorhanden sein. Ein Halogenid, das sich so verhält, ist das $CuCl_2$, dessen Verhalten in wss. Lsg. sich folgendermaßen formulieren läßt:

$$\frac{Cl}{Cl}\!>\!Cu\!<\!\frac{OH_2}{OH_2} \rightarrow \frac{Cl.}{Cl.}Cu\!<\!\frac{\bar{O}H}{\bar{O}H} + \frac{H+}{H+} \quad \text{und} \quad \frac{H_2O}{H_2O}\!>\!Cu\!<\!\frac{Cl}{Cl} \rightarrow \frac{H_2O}{H_2O}\,Cu^{++} + \frac{Cl-}{Cl-}$$

Die Lsgg. solcher Salze müssen also sauer reagieren und gleichzeitig die Rkk. der Halogenionen zeigen, d. h. die Salze sind in wss. Lsg. hydrolytisch gespalten. In diesen Lsgg. befinden sich aber neben den H- und Halogenionen noch zwei andere Ionengattungen, nämlich $Cl_2Cu\!<\!\frac{\bar{O}H}{\bar{O}H}$ und $++\,Cu\!<\!\frac{OH_2}{OH_2}$. Sind diese nun befähigt, sich zu swl. Verbb. zu vereinigen, so werden sich Niederschläge bilden, die bei hydrolytisch gespaltenen Salzen oft beobachteten basischen Salze: $\frac{Cl}{Cl}Cu\!<\!\frac{\bar{O}H}{\bar{O}H} + \frac{+}{+}Cu\!<\!\frac{OH_2}{OH_2} = \frac{Cl}{Cl}Cu\!<\!\frac{OH}{OH}\!>\!Cu\!<\!\frac{OH_2}{OH_2}$. Diese basischen Salze erscheinen als Salze der durch Vereinigung von W. mit den Halogeniden gebildeten Säuren.

Die organischen Derivate des W. (Alkohole, Äther usw.) vereinigen sich mit Halogeniden in derselben Weise wie Wasser, z. B.:

$$Cl_5Sb + O\!<\!\frac{C_2H_5}{C_2H_5} = Cl_5Sb\ldots\,O\!<\!\frac{C_2H_5}{C_2H_5} \qquad Cl_4Sn + 2O\!<\!\frac{H}{C_2H_5} = Cl_4Sn\!<\!\frac{O\!<\!{}^{H}_{C_2H_5}}{O\!<\!{}^{H}_{C_2H_5}}.$$

Den organischen Sauerstoffverbindungen schließen sich die entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen in bezug auf Additionsfähigkeit vollkommen an. Z. B.: $(C_2H_5)_2S.HgCl_2, 2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2, 2[(CH_3)_2S].PtCl_2$. WERNER.

e) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen bei Luftabschluß, bei Gegenwart von Luft, O, H und W.* — Wenige Chloride zerfallen, wenn sie bei Luftabschluß geglüht werden, in Metall und Cl-Gas (Au, Pt). Nach SHENSTONE u. BECK (*Chem. N.* **67**, 116; *J. B.* **1893**, 307) wird beim Erhitzen von $PtCl_2$ auf 360° reines Cl abgespalten. — Einige Chloride verlieren hierbei nur einen Teil ihres Cl ($CuCl_2$, vgl. DEACON-Cl-Verfahren, S. 49). $AlCl_3$ entwickelt beim Erhitzen im trockenen O zur dunklen Rotglut Chlor. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 101). Durch Erhitzen von NaCl in trockener Luft wird Cl abgespalten. DE SANDERVAL (*Compt. rend.* **116**, (1893) 641). Beim Erhitzen von $PbCl_2$ im N-, CO_2-, O-Strom bei 400 bis 500° entweicht Chlor. W. SPRING (*Ber.* 18, (1885) 344). Andere Chloride zersetzen sich nicht beim Glühen für sich oder in trockener Luft, werden aber, bei Ggw. von feuchter Luft erhitzt, zum kleineren oder größeren Teile in Metalloxyde und HCl verwandelt. $BaCl_2$, leichter noch $SrCl_2$ und $CaCl_2$, werden beim Schmelzen alkalisch und entwickeln beim Überleiten von Wasserdampf HCl. KRAUS (*Pogg.* **43**, (1838) 138; *Berz. J. B.* **19**, 238). Sämtliche Chloride, mit Ausnahme der Alkalichloride, des $BaCl_2$ und $HgCl_2$, werden durch Glühen im Wasserdampf zerlegt, und zwar sind LiCl, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ schwierig, $AlCl_3$, $MgCl_2$, sowie die flüchtigen Chlorverbb. der schweren Metalle leicht zerlegbar. H. KUNHEIM (*Dissert. Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 149). Über die hydrolytische Spaltung von NaCl s. F. EMICH (*Ber.* **40**, (1907) 1482). — Einige Metallchloride werden durch Erhitzen im H-Strom reduziert: $FeCl_2$ mit Leichtigkeit, PÉLIGOT, AgCl schwieriger. BERZELIUS (*Berz. J. B.* **25**, 135). S. auch POTILITZIN (*Ber.* **13**, (1880) 2044). $CdCl_2$ wird bei Rotglut durch einen H-Strom zu einem kleinen Teil reduziert unter Entw. von HCl. Beim Erhitzen im N-Strom wird keine Spur von Cl abgegeben. BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, 1024; *J. B.* **1880**, 111). — Vgl. auch bei Cl, Darst., S. 52 u. 54, bei HCl, Darst., S. 79 u. 81. — Die Lsgg. der Chloride des Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2 und SnO_2 werden bei starkem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unter Ausscheidung wasserfreier Oxyde zersetzt. SÉNARMONT (*Compt. rend.* **32**, 762; *J. B.* **1851**, 320).

2. *Beim Erhitzen bei Gegenwart von Kohle, S, P, P_2O_5, SiO_2 usw.* — Kohle zersetzt auch beim Weißglühen die feuerbeständigen Metallchloride nicht oder nur infolge eines H-Gehaltes; tritt jedoch zu diesem glühenden Gemenge Wasserdampf, so erfolgt, namentlich bei AgCl und $HgCl_2$, Zersetzung zu CO_2 oder CO, HCl und Metall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Kein Metallchlorid wird durch Erhitzen mit S zersetzt, aber P entzieht mehreren das Chlor. H. ROSE. S. auch bei B. von HCl, S. 81. — Chloride, welche nicht durch Erhitzen für sich zersetzbar sind, z. B. die der Alkalimetalle, des Ag oder Hg, werden bei vollständigem Abschluß von Feuchtigkeit auch nicht zersetzt durch Weißglühen mit B_2O_3, mit kalkhaltiger Phosphorsäure, mit SiO_2, Al_2O_3 oder BeO. Tritt aber Wasserdampf zu dem glühenden Gemenge, so vereinigt sich der O desselben mit dem Metalle zu Oxyd, welches von den genannten Säuren und Erden aufgenommen wird, und der H des W. entweicht mit dem Cl des Chlorids als HCl. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — P_2O_5 zersetzt NaCl unter B. von $POCl_3$. KOLBE u. LAUTEMANN.

3. *Bei der Elektrolyse.* — Die beim Erhitzen schmelzbaren Chloride werden durch den elektrischen Strom in ihre Bestandteile zerlegt. Vgl. diesbezüglich sowie über die Elektrolyse der wss. Chlorid-Lsgg. bei Cl, Darst., S. 55 und Chloraten, S. 142.

4. *Gegen SO_3 und verschiedene Säuren.* — Die Chloride des K, Na und NH_4 absorbieren dampfförmiges SO_3 ohne Gasentw., erst beim Erhitzen entweicht HCl aus NH_4Cl, aus KCl und NaCl bilden sich Cl und SO_2. H. ROSE (*Pogg.* 38, (1836) 117; *Berz. J. B.* **17**, 139). Die entstehenden Verbb. sind Chlorpyrosulfate ($NaCl + 2SO_3 = NaOS_2O_5Cl$) WILLIAMSON; auch entweicht nach

Rosenstiehl, beim Erhitzen von NaCl mit SO_3, $S_2O_5Cl_2$. ($2NaCl + 4SO_3 = Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$). KCl absorbiert 8, NaCl und AgCl 4, $BaCl_2$ 2 At. SO_3. Schultz-Sellak (*Ber.* 4, (1871) 112). Beim Überleiten von SO_3-Dampf über glühendes NaCl entsteht ein Gemenge von gleichen Vol. Cl und SO_2. ($2NaCl + 2SO_3 = Na_2SO_4 + Cl_2 + SO_2$). Das sich entwickelnde blaßgelbe Gasgemenge wird von W. als HCl und H_2SO_4 absorbiert. — HNO_3 zersetzt die Metallchloride mit Ausnahme des AgCl und $HgCl_2$. (S. bei HNO_3, I, 1, S. 314.) Die Hydrate der Borsäure, Arsensäure, H_3PO_4, H_2SO_4 zersetzen die meisten Metallchloride teils bei gewöhnlicher, teils bei höherer Temp. in Metallsalze und HCl. Die Chloride der leichten Metalle, des Mn, Zn, Fe und Co werden schon bei gewöhnlicher Temp. durch konz. H_2SO_4 zersetzt, die des Sb, Bi und Cu erst in der Hitze, A. Vogel, $AsCl_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$ und $HgCl_2$ bei keiner Temp.vollständig. S. auch Vitali (L'Orosi **12**, 225; *J. B.* **1889**, 337). Über die Einw. von konz. H_2SO_4 und von SO_2 bei Ggw. von Luft und Wasserdampf auf NaCl s. bei HCl, Darst., S. 80. Über die Einw. schwacher konz. Säuren auf Metallchloride s. Benrath (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, 228, 238; *C.-B.* **1905** II, 1231, 1233), Davies (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 98; *C.-B.* **1901** I, 916). Vgl. auch bei HCl, S. 79.

5. *Sonstiges.* — Mit MnO_2 oder PbO_2 gemengte Metallchloride entwickeln mit konz. H_2SO_4 Chlor (vgl. S. 45); mit $K_2Cr_2O_7$ (besser mit CrO_3) gemengte Chloride liefern bei der Dest. mit konz. H_2SO_4 ein dunkelblutrotes Destillat von CrO_2Cl_2 nach: $K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 + 4NaCl = 2CrO_2Cl_2 + 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 3H_2O$. In W. aufgefangen, zersetzt sich das Chromylchlorid nach: $CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$. Mit verd. H_2SO_4 und mit $K_2Cr_2O_7$ kann die Rk. einen ganz anderen Verlauf nehmen gemäß: $K_2Cr_2O_7 + 11H_2SO_4 + 6NaCl = 6NaHSO_4 + 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3Cl_2$. — (Vgl. S. 98 bei HCl, Chemisches Verhalten 10.) — Eine mit CuO fast gesättigte Phosphorsalzperle färbt bei Zusatz eines Chlorids die nicht leuchtende Flamme an den der Perle benachbarten Stellen blau (an den entfernteren Stellen grün). Berzelius. Über das Spektrum des $CuCl_2$ s. Al. Mitscherlich (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 153). Diese Färbungen stammen von flüchtigem $CuCl_2$, welches sich bildet. — Sämtliche Chlorverbb. bilden beim Schmelzen mit Alkalikarbonat eine Masse, welche das Cl als Alkalichlorid enthält, z. B. nach: $2NaKCO_3 + 4AgCl = 2KCl + 2NaCl + 4Ag + O_2 + 2CO_2$. — Werden Chloride bei Ggw. von organischen Substanzen erhitzt, so wird ein Teil des Cl verflüchtigt. Der Chlorverlust geht im ersten Stadium der Verbrennung der organischen Substanz vor sich. Er wird vermieden, wenn man 5% des Gewichtes der organischen Substanz Na_2CO_3 zugibt. H. E. Davies (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 98; *C.-B.* **1901** I, 916). — Über das Verhalten von Chloridhydraten beim Erhitzen in HCl s. Gooch u. Clenaham (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **17**, (1904) 365; *C.-B.* **1904** I, 1191). Über die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle (z. B. HgO) mit den wss. Lsgg. von Alkalichloriden s. W. Bersch (*Z. physik. Chem.* **8**, 383; *J. B.* **1891**, 54). — Über die Einw. von NO und NO_2 auf Metallhaloidsalze s. V. Thomas (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, 145; *C.-B.* **1898** I, 599).

Die wss. Lsgg. der Chloride fällen bei größerer Konz. aus Bleisalzen, in genügend konz. Lsgg. auch aus Tl_2SO_4-Lsg. und auch bei großer Verdünnung aus Mercuro- und Silbersalzen weißes Metallchlorid. Das gefällte AgCl und HgCl sind bei größerer Konz. der Fl. käsig, bei größerer Verdünnung tritt zunächst eine milchige Trübung ein. AgCl ist unl. in verd. HNO_3, ll. auch in verd. NH_3 (Unterschied von AgBr und AgJ), zl. in Ammoniumkarbonat, ferner l. in wss. KCN und $Na_2S_2O_3$. (Auch konz. HCl und verschiedene Chloridlsgg. wirken merklich lösend.) Am Tageslicht erleidet das AgCl eine oberflächliche Zersetzung unter Abgabe von Cl und wird anfangs violett, später schwarz infolge einer teilweisen Reduktion zu Subchlorid oder zu Ag. Vgl. diesbezüglich Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 836), Richardson (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 536; *J. B.* **1891**, 367), s. auch bei Cl, B. u. Darst., S. 46. Ein Zehnmilliontel Cl, als Chlorid vorhanden, läßt sich noch durch Ag nachweisen. Stas. S. auch Lassaigne (*J. Chim. méd.* **8**, (1832) 518). — Enthalten die Lsgg. gleichzeitig Jodid und Chlorid, Wöhler (*Pogg.* **8**, (1826), 95), gleichzeitig Bromid und Chlorid, Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] **2**, (1841) 417), Fehling (*J. prakt. Chem.* **45**, 269;

J. B. **1847** u. **1848**, 953), oder die drei Haloidsalze, Field (*Chem. Soc. Quart. J.* **10**, 234; *J. B.* **1857**, 579), so fällt Ag-Lsg. zuerst AgJ, dann AgBr und erst zuletzt AgCl, auch wird gefälltes AgCl vollständig durch wss. Bromid oder Jodid zersetzt Field. — Werden $CuSO_4$ und SO_2 gleichzeitig im Überschuß zu einer ziemlich konz. Chloridlsg. zugefügt, so entsteht — bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam, in der Wärme schneller — ein weißer kristallinischer Nd. von CuCl nach: $2CuSO_4 + H_2SO_3 + 2NaCl + H_2O = 2CuCl + 2NaHSO_4 + H_2SO_4$. (Vgl. Koninck-Meineke, *Mineralanalyse* 2, (1904) 305.) — Aus der grünen oder bei Verdünnung blauen Mischung von wss. Chloriden mit $CuSO_4$ fällt viel konz. H_2SO_4, welche man ohne Umrühren hinzufügt, einen dicken gelbbraunen Nd. von wasserfreiem $CuCl_2$. H. Rose (*Handb. Braunschweig* **1851**, 1, 552). Wss. Chloride mit $CuSO_4$ gemischt, schwärzen allmählich eine polierte Silberplatte.

B. *Saure Chloride.* — Nach Berthelot u. L. de Saint Martin (*Compt. rend.* **69**, 464; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 311; *J. B.* **1869**, 49) existieren die von einbasischen Säuren gebildeten sauren Salze nicht in Lsgg. Auf thermochemischem Wege weist Berthelot (*Compt. rend.* **75**, 207, 263; *J. B.* **1872**, 85) nach, daß die sauren Salze der einbasischen Säuren beim Lösen in W. vollständig oder fast vollständig zersetzt werden, während diejenigen der zweibasischen Säuren nur eine teilweise Zersetzung erleiden, welche mit den Mengen von W., Säure und neutralem Salze variiert. Beim Vermischen der Lsgg. von je 1 Aeq. der HCl und der Chloride wurde beobachtet:

KCl + HCl	—0.03	cal.
NaCl + HCl	—0.03	„
NH_4Cl + HCl	—0.04	„

Diese Zahlen sind von der nämlichen Ordnung und Größe wie die bei der Einw. von W. auf die HCl- oder Salz-Lsgg. und übersteigen kaum die Versuchsfehler. Es fehlt daher jedes thermische Anzeichen für das Bestehen gelöster saurer Salze. — Die Chlorhydrate der Chloride und die entsprechenden sauren Salze können bei Ggw. von W. nur dann bestehen, wenn ihre Bildungswärme die Wärmeentw. bei der Vereinigung dieser Säuren mit W. überragen. Diese Bedingung ist bei der B. der Verb. $CdCl_2,2HCl,7H_2O$ erfüllt. Die Alkalichloride und auch die Chloride anderer Metalle absorbieren in der Kälte HCl. Diese Rk. ist mit einer Wärmeentbindung verknüpft. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 85; *J. B.* **1881**, 1122). — Über die Verb. $CdCl_2,2HCl,7H_2O$ s. auch Berthelot (*Compt. rend.* **91**, 1024; *J. B.* **1880**, 111). — Chloride lösen sich in HCl im allgemeinen schwerer als in W., jedoch macht z. B. $HgCl_2$ eine Ausnahme, weshalb man auf die Entstehung einer Verb. von $HgCl_2$ mit HCl schließen darf. In der Tat deutet die Gefrierpunktslage von salzsauren $HgCl_2$-Lsgg. darauf hin, daß in den Lsgg. verschiedener Konz. die Verb. $HgCl_2,2HCl$ existiert; denn die Gefrierpunkte verd. HCl gehen durch Zusatz von $HgCl_2$ so lange herauf, bis das Verhältnis obiger Verb. erreicht ist, während ein weiterer Zusatz des Salzes den Gefrierpunkt wieder erniedrigt. Berechnet man die Lage der Gefrierpunkte der verschiedenen Lsgg. unter der Annahme, daß die Verb. $HgCl_2,2HCl$ entstanden sei, so findet man keine vollständige Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte, was daher rührt, daß neben der Verb. $HgCl_2,2HCl$ auch freie HCl und freies $HgCl_2$ erhalten bleibt, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lsgg. sind. Die Untersuchung der katalytischen Wirkung der Verb. $HgCl_2,2HCl$ auf Methylacetat zeigte, daß dieselbe derjenigen der freien HCl gleicht, daß also beide Säuren in gleich konz. Lsgg. gleich dissoziiert sind. Wesentlich geändert wird aber die Leitfähigkeit der HCl durch Zusatz von $HgCl_2$. Da eine Abnahme der Dissoziation beim Übergang von der HCl zu $HgCl_2,2HCl$ nicht stattfindet, so kann die bedeutende Abnahme der Leitfähigkeit bei dieser Verb. nur erklärt werden durch eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. — CuCl ändert beim Zusatz zu einer HCl-Lsg. den Gefrierpunkt der letzteren nicht, so daß in

der Lsg. notwendig eine neue Verb. vorhanden sein muß, vielleicht CuCl,HCl oder 2CuCl,HCl. M. Le Blanc u. Noyes (*Z. physik. Chem.* 6, 385; *J. B.* **1890**, 242). — Über die B. von $HgCl_2$,nHCl s. auch Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 85; *J. B.* **1881**, 1122); Boullay (*Ann. Chim. Phys.* [2] **34**, (1827) 344); Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 986). — Über die Verbb. HCl,CuCl: G. Neumann (*Monatsh.* **15**, (1894) 489); $H(CuCl_3)$: Engel (*Compt. rend.* **106**, (1888) 273); $H_2(CuCl_4)$: Sabatier (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1724); $H_3(CuCl_5)$: Neumann (a. a. O.); HCl,$HgCl_2$: Neumann. Über $HFeCl_4$, 2 aq. s. (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1708), $(PtCl_3)H$,2 aq. s. Nilson (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, 260; *Ber.* **9**, (1876) 1143), $HPtCl_5$ s. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 433), H_2PtCl_6, 6 aq. s. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 345); Weber (*Pogg.* **131**, (1867) 141). Der Platinchlorwasserstoffsäure $PtCl_4$,2HCl kommt die Konstitution $\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\rangle Pt \langle\begin{matrix}ClH\\ClH\end{matrix}$ zu. A. Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 50). Zwischen dem Platinchloriddihydrat und der Platinchlorwasserstoffsäure besteht ein Zwischenglied $Cl_4Pt\begin{matrix}ClH\\OH_2\end{matrix}$. Werner. S. auch A. Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbb. XV. Abhandlung*: Über Chlorosalze. (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 158). (Vgl. unten.)

Bisher dargestellte Chlorosäuren nach Pfeiffer (*Z. f. anorg. Chem.* **31**, (1902) 202):

CuCl,HCl	$ZnCl_2$,HCl,$2H_2O$	$AuCl_3$,HCl,$4H_2O$
$CuCl_2$,HCl,$3H_2O$	$2ZnCl_2$,HCl,$2H_2O$	$2SbCl_3$,HCl,$2H_2O$
$CuCl_2$,2HCl,$5H_2O$	$SnCl_2$,HCl,$3H_2O$	$2BiCl_3$,HCl,$3H_2O$
$CuCl_2$,3HCl	$HgCl_2$,HCl	$SnCl_4$,2HCl,$6H_2O$
$PtCl_2$,HCl,$2H_2O$	$CdCl_2$,2HCl,$7H_2O$	$PtCl_4$,HCl
		$PtCl_4$,2HCl,$6H_2O$.

C. *Doppelchloride.* — Verschiedene Metallchloride verbinden sich miteinander zu Haloiddoppelsalzen. So verbinden sich $SnCl_2$, $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ und andere elektronegative Metallchloride mit den Alkalichloriden und den Chloriden einiger anderen positiven Metalle. In diesen Verbb. betrachtet v. Bonsdorff (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 142) die ersteren als Säuren, die letzteren als Basen. S. Berzelius (*Berz. J. B.* 8, 138); Dehérain (*Bull. soc. chim.* **1859**, 85); Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, S. 333). In den Haloiddoppelsalzen bindet das eine Chloratom das andere, wie in den Doppelcyaniden Cyan an Cyan gebunden ist. Die letzte Ursache dieses Verhaltens kann man in der Sättigungskapazität der Grundstoffe suchen. Es muß aber auch der elektrochemische Gegensatz berücksichtigt werden, da eigentlich nur die elektrochemisch verschiedenen Haloidsalze miteinander zu Doppelsalzen zusammentreten. Blomstrand. — Vgl. auch über Doppelhalogenide, S. 30, Doppelfluoride.

Unter Verbb. zweiter Ordnung versteht man solche, die durch Vereinigung von Verbb. erster Ordnung (einfacher Moleküle, wie Oxyde, Chloride, Bromide, Sulfide usw.) entstehen. Wie sich zwei Oxyde, z. B. K_2O und SO_3 unter B. eines Salzes, K_2SO_4, miteinander vereinigen, genau so vereinigen sich die beiden Chloride KCl und $AuCl_3$, indem eine neue Verb. entsteht nach: $KCl + AuCl_3 = KCl,AuCl_3$. Dieses ist ein Chlorosalz: Kaliumchloroaurat. Die Zahl der Chlorosalze ist fast größer als die der Sauerstoffsalze. Eine übersichtliche Besprechung der Chlorosalze gibt A. Werner (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 158; *Vierteljahrsschr. d. Nat. Ges. in Zürich* **41**, (1896) 245). Der Darst. und der Untersuchung der Chlorosalze stellen sich im allgemeinen größere Schwierigkeiten entgegen, als es bei den Sauerstoffsalzen der Fall ist. Dies wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß viele der als Säureanhydride von Chlorosäuren wirkenden Chloride in wss. Lsg. dissoziiert, und zwar dann in den meisten Fällen elektrolytisch dissoziiert sind. Mit der Dissoziation der Chloride ist sehr oft eine Hydratbildung verbunden, so daß in den wss. Lsgg. nicht einfache Chloride anzunehmen sind, sondern Chloride, die durch den Einfluß des Lösungsmittels, speziell des W., in vieler Hinsicht verändert worden sind. In gewissen Fällen kann man die Chlorosalze nur

unter solchen Bedingungen darstellen, unter denen einerseits die Hydratbildung, andererseits die elektrolytische Dissoziation möglichst verhindert werden. Viele Chlorosalze müssen daher auf trockenem Wege dargestellt werden, andere in alkoh. oder anderen organischen Lsgg. Manche werden dadurch zugänglich, daß ihre Schwerlöslichkeit die Isolierung gestattet. In den meisten Fällen ermöglicht man ihre B. dadurch, daß man durch Sättigung der Lsgg. mit HCl oder durch Arbeiten in konz. HCl-Lsgg. die schädlichen Wirkungen des W. zurückdrängt. Die HCl vermindert die Dissoziation der Chloride, dehydratisiert viele derselben und vermindert sehr oft die Löslichkeit der Chlorosalze. Die Beständigkeit der Chlorosalze in Lsg. variiert in weiten Grenzen. Die Elemente, deren Chloride in den Chlorosalzen als Säureanhydride wirken, sind nach ihrer Wertigkeit geordnet: 1. Einwertige Elemente: Cu, Ag, Au. 2. Zweiwertige Elemente: Pt, Pd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Mg, Zn, Cd, Pb, Hg, Mo. 3. Dreiwertige Elemente: Au, Tl, Al, In, Mn, Cr, Fe, Ir, Rh, Os, Ru, Sb, Bi, As. 4. Vierwertige Elemente: Pb, Sn, Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Tellur. WERNER.

Tabelle der Chlorosalztypen nach PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 230):

I Cu	I Ag	I Au
$CuCl_2M$		$AuCl_2M$
$CuCl_3M_2$	$AgCl_3Mn$	
$CuCl_4M_3$		
Cu_2Cl_3M		
$Cu_2Cl_5M_3$; $Cu_3Cl_5M_2$		

II Cu	II Mg	II Zn	II Cd	II Hg	II Sn
$CuCl_3M$	$MgCl_3M$	$ZnCl_3M$	$CdCl_3M$	$HgCl_3M$	$SnCl_3M$
$CuCl_4M_2$		$ZnCl_4M_2$	$CdCl_4M_2$	$HgCl_4M_2$	$SnCl_4M_2$
$CuCl_5M_3$		$ZnCl_5M_3$		$HgCl_5M_3$	
			$CdCl_6M_4$		
$Cu_2Cl_7M_3$		Zn_2Cl_5M	Cd_2Cl_5M	Hg_2Cl_5M	
			$Cd_2Cl_7M_3$	Hg_3Cl_7M	
				$Hg_3Cl_8M_2$	
				$Hg_3Cl_{10}M_4$	
				Hg_4Cl_9M, $Hg_5Cl_{11}M$	
				$Hg_5Cl_{12}M_2$, $Hg_5Cl_{14}M_4$	
				$Hg_6Cl_{13}M$	

II Pb	II Mn	II Fe	II Co	II Ni	II Mo	II Pd	II Pt
$PbCl_3M$	$MnCl_3M$		$CoCl_3M$	$NiCl_3M$			$PtCl_3M$
$PbCl_4M_2$	$MnCl_4M_2$	$FeCl_4M_2$	$CoCl_4M_2$			$PdCl_4M_2$	$PtCl_4M_2$
			$CoCl_5M_3$				
$PbCl_6M_4$							
Pb_2Cl_5M					$Mo_3Cl_8M_2$		

III Al	III In	III Tl	III As	III Sb	III Bi	III Cr
$AlCl_4M$		$TlCt_4M$		$SbCl_4M$	$BiCl_4M$	
$AlCl_5M_2$	$InCl_5M_2$	$TlCl_5M_2$		$SbCl_5M_2$	$BiCl_5M_2$	$CrCl_5M_2$
	$InCl_6M_3$	$TlCl_6M_3$		$SbCl_6M_3$	$BiCl_6M_3$	$CrCl_6M_3$
		$Tl_2Cl_9M_3$	$As_2Cl_9M_3$	Sb_2Cl_7M	Bi_2Cl_7M	
				$Sb_2Cl_9M_3$	$Bi_2Cl_9M_3$	
				$Sb_3Cl_{14}M_7$; $Sb_3Cl_{16}M_7$	$Bi_3Cl_{16}M_7$	

III Mn	III Fe	III Au	III Ru	III Rh	III Os	III Ir
	$FeCl_4M$	$AuCl_4M$		$RhCl_4M$		
$MnCl_5M_2$	$FeCl_5M_2$	$AuCl_5M_2$	$RuCl_5M_2$	$RhCl_5M_2$	$OsCl_5M_4$	
	$FeCl_6M_3$			$RhCl_6M_3$	$OsCl_6M_3$	$IrCl_6M_3$
		Au_2Cl_7M				

IV Ti	IV Th	IV Sn	IV Pb	IV Sb	IV Te	IV U
$TiCl_6M_2$	$ThCl_6M_2$	$SnCl_6M_2$	$PbCl_6M_2$	$SbCl_6M_2$	$TeCl_6M_2$	UCl_6M_2
$TiCl_8M_4$	$ThCl_7M_3$	$SnCl_8M_4$				

IV Mn	IV Ru	IV Pd	IV Os	IV Ir	IV Pt	IV Sb
					$PtCl_5M$	$SbCl_6M$
$MnCl_6M_2$	$RuCl_6M_2$	$PdCl_6M_2$	$OsCl_6M_2$	$IrCl_6M_2$	$PtCl_6M_2$	$Sb_2Cl_{13}M_3$

Über Chlorosalze s. auch WERNER (a. a. O.), WELLS (*Am. Chem. J.* **26**, 389; *C.-B.* **1901** II, 1326) und PFEIFFER (a. a. O.).

Die als Chlorosäureanhydride wirkenden Chloride schließen sich in ihrem Verhalten vollständig den Anhydriden der Sauerstoffsäuren an. Einige treten stets oder bevorzugt als einfache Moleküle (monomolekular) in Rk., so z. B. $CuCl_2$, $MnCl_2$, $PtCl_2$, $IrCl_4$ usw.; andere zeigen die Tendenz, als polymere Säureanhydride zu wirken, etwa vergleichbar mit dem CrO_3, dem WO_3 usw., so z. B. das $PbCl_2$, das $AuCl_3$, das $SbCl_5$; beim $HgCl_2$ findet sich diese Tendenz in Analogie mit dem MoO_3 und dem WO_3 sehr stark ausgeprägt, und das $MoCl_2$ gibt keine Chlorosalze, die sich vom monomolekularen $MoCl_2$ ableiten lassen. Auch bei dreiwertigen Elementen tritt die Tendenz der Chloride, in polymerem Zustand in Rk. zu treten, zum Teil zutage. Beim Tl ist dieselbe noch wenig ausgeprägt, wohl aber beim Sb, As und Bi. Bei den Chloriden vierwertiger Elemente sind keine Tatsachen bekannt, welche sicher darauf schließen lassen, daß auch sie im polymeren Zustande als Säureanhydride wirken können.

Ebenso wie sich von einem Sauerstoffsäureanhydrid durch Anlagerung von zwei oder auch drei Molekülen W. oder basischen Oxyden verschiedene Säuren resp. Salze bilden, kann auch ein Chlorid, wie z. B. $CdCl_2$ 1, 2 oder 4 Mol. eines Alkalichlorids anlagern. Es entsprechen also verschiedene Chlorosäuren resp. deren Salze demselben Anhydrid, genau wie bei den Sauerstoffsäuren; die am stärksten basischen Chloride, diejenigen des Cs und Rb, vermögen die höchsten Salzformen zu geben, was ebenfalls dem bei der Salzbildung beobachteten Verhalten der Oxyde entspricht. Bei sämtlichen Chloriden ist aber die Grenze der Säure- resp. Salzbildung dann erreicht, wenn die Zahl der Chloratome im Säureradikal gleich 6 geworden ist. Die Zahl 6 erscheint somit als Grenzzahl, deren Bedeutung darin zu suchen ist, daß nicht mehr Chloratome in den Sphären, welche die in Betracht kommenden Atome umgeben, Platz haben.

In den wasserhaltigen Salzen von K, Rb, Cs, NH_4 sind die Wassermoleküle ausschließlich durch den als Säurerest wirkenden Atomkomplex gebunden. Die Summe der in den Chlorosalzen enthaltenen Wassermoleküle und Chloratome überschreitet in vielen Verbb. die Zahl 6 nicht. Doch genügen eine Reihe von Chlorosalzen dieser Forderung nicht. WERNER.

Vereinigungen der Alkalihalogenide untereinander sind bisher nicht bekannt geworden, ebenso fehlen noch vollständig Additionsprodd. der Halogenide der Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba, wie auch bisher noch keine Doppel-

halogenide von Sc, Y, La aufgefunden worden sind. Auch die Halogenide der stark negativen Elemente S, N, P können keine Alkalihalogenide addieren, obwohl die Oxyde dieser Elemente zu den stärksten Säureanhydriden gehören. Von den übrigen Metalloiden sind ebenfalls von B, C und Si keine Chloro-, Bromo- oder Jodosalze bekannt geworden, dagegen bilden die höheren Homologen all' dieser Metalloide, wie: Se, Te, As, Sb, Bi; Sn, Pb; Al, schon recht beständige Doppelsalze. Für die Schwermetallhalogenide scheint die Eigenschaft, als Halogenosäureanhydride zu wirken, direkt charakteristisch zu sein. Elemente wie Pt, Au, Sn, Cd, Pb, die in Form ihrer Oxyde zu Alkalioxyden nur ein schwaches Bindungsvermögen zeigen, können in Form ihrer Halogenide geradezu als typische Halogenosalzbildner bezeichnet werden Die Halogenide des P verbinden sich zwar nicht mit den Alkalihalogeniden, bilden aber mit $PtCl_2$ und AuCl eigentümliche Additionsverbb. — Nach JRA REMSEN tritt bei der B. der Halogenosalze je ein Halogenatom des Schwermetallhalogenids mit dem Halogenatom des Alkalihalogenids in direkte Bindung. WERNER dagegen kommt durch vergleichende Betrachtung der Halogenosalze mit den Sauerstoffsalzen und den Metallammoniaken zu der Ansicht, daß sich sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Schwermetallatom befinden und daß dieser Komplex in seiner Gesamtheit die gewissermaßen in einer zweiten Sphäre befindlichen Alkaliatome bindet. Die Zahl der Halogenatome, welche ein Atom so zu binden vermag, wird durch die Koordinationszahl begrenzt, d. h. die Zahl, welche angibt, wieviel Atome irgenwelcher Art in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehen können. Diese scheint für die meisten Metalle 6 zu betragen, wonach also nicht mehr als 6 Halogenatome in den Doppelsalzen auf ein Schwermetallatom kommen dürfen (vgl. oben). P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 191. *Beitrag zur Chemie der Molekülverbindungen, Habilitationsschrift, Zürich* **1902**, *I. Teil, Systematik der Halogenosalze*).

Obwohl ein gewisser chemischer Gegensatz die Vereinigung einfacher Halogenide zu Halogenosalzen begünstigt, so ist dieser Gegensatz doch keine absolute Notwendigkeit. Es können sich vielmehr auch Moleküle desselben Halogenids zu komplexeren Verbb. vereinigen, und zwar unter Umständen zu sehr beständigen, wie man aus der DD. von $AlCl_3$, $FeCl_3$ usw. schließen kann. Die B. solcher di- und trimolekularen Halogenide wird sich nach denselben Regeln vollziehen wie die Vereinigung chemisch verschiedener Halogenide. Diese polymolekularen Halogenide werden in gewissen Fällen ebenfalls als Anhydride von Halogenosäuren wirken können, wodurch die Existenz von Verbb.: $K(AuCl_7)$, $Rb(Sb_2Cl_7)$ usw. eine Deutung finden. Danach wäre die B. des Kaliumbichloroaurats zu formulieren: $\text{Cl}\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{Au}}}.\text{Cl}\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{Au}}} + \text{ClK} = \text{Cl}\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{Au}}}.\text{Cl}\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{Au}}}.\text{ClK}$. Die Eigentümlichkeit gewisser Chloride, sich in bevorzugtem Maße in polymerer Form am Aufbau von Chlorosalzen zu beteiligen, entspricht auch wieder dem ganz analogen Verhalten gewisser Oxyde, wie z. B. demjenigen des CrO_3, MoO_3, WO_3. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 71).

Für die Nomenklatur der Halogenosalze empfiehlt WERNER (a. a. O., S. 73) folgende Grundlage: 1. Die salzartigen Verbb. höherer Ordnung werden in ihrem Namen durch die schon bei den Sauerstoffsalzen gebräuchliche Endung „-at" bezeichnet. 2. Die Valenz des Zentralatoms des Säureradikals wird im Namen der Verb. in derselben Weise ausgedrückt wie bei den Verbb. erster Ordnung. 3. Die mit dem Zentralatom des Säurerestes vereinigten Komponenten werden vor den Namen des Zentralelements gesetzt. Auf dieser Grundlage ergeben sich folgende Namen: 1. $(AgCl_3)Cs$, Cäsium-Trichloroargentaat; 2. $(ZnCl_5)(NH_4)_3$,

Ammonium-Pentachlorozinkoat; 3. $(FeCy_6)Na_3$, Natrium-Hexacyanoferriat; 4. $(MnFl_6)K_2$, Kalium-Hexafluoromanganeat; 5. $SbCl_6Cs$, Cäsium-Hexachlorostibanat; 6. $\left[U{O_2 \atop Br_4}\right]K_2$, Kalium-Dioxotetrabromouranonat. WERNER.

Über die Doppelsalze des $HgCl_2$ mit den Alkalichloriden s. FOOTE u. LEVY (*Am. Chem. J.* **35**, 236; *C.-B.* **1907** I, 1403), über Kaliumbleichlorid s. R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 71).

D. *Andere Chloridadditionsverbindungen.* — Auch durch Anlagerung von NH_3 an Chloride entstehen Verbindungen höherer Ordnung, wie z. B. $Cl_4Pt{<}{NH_3 \atop NH_3}$, $Cl_2Pt{<}{NH_3 \atop NH_3}$. Diese Verbb. leiten in wss. Lsg. den elektrischen Strom so schwach, daß ihre Säurereste nicht als Ionen vorhanden sein können, was auch dadurch bestätigt wird, daß sämtliche zum Nachweis der betreffenden Ionengattungen dienenden Rkk. versagen. Man muß daher annehmen, daß die Säurereste der betreffenden Grundverbindungen durch den Zutritt von NH_3 oder Aminen keine Änderung ihrer Bindungsverhältnisse erfahren haben, was sich nur erklären läßt, wenn die stickstoffhaltigen Moleküle durch eine Nebenvalenz des Stickstoffs an das Metallatom gebunden werden. WERNER (a. a. O., S. 92). — $PtCl_4$ kann nicht nur zwei Moleküle NH_3 oder zwei Moleküle Chlorid, RCl, anlagern, sondern auch ein Molekül NH_3 und ein Molekül Chlorid. Die hierbei gebildete Additionsverb. ist gleichzeitig Metallammoniak- und Doppelhalogenid. WERNER (a. a. O. S. 105).

In vielen Fällen bilden die Metalle außer den Chloriden auch *Oxychloride*, welche als Verbb. von Oxyd und Chlorid betrachtet werden können. S. Chloride, B. u. Darst. 2. u. 11., S. 104 u. 105. (Vgl. auch S. 31 bei Fluoriden.)

Über *Fluochloride* — $CaFl_2,CaCl_2$ und $SrFl_2,SrCl_2$ — s. DEFACQZ (*Compt. rend.* **137**, 1251; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, 337; *C.-B.* **1904** I, 428, 919). — Einige Metallchloride verbinden sich mit JCl_3, viele mit PCl_5; auch $POCl_3$, $SeOCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$ gehen mit Metallchloriden Verbb. ein. (Vgl. oben.) Über Doppelsalze des JCl_3 mit Chloriden zweiwertiger Metalle s. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 134). Verbb. des JCl_3 mit den Alkalimetallen, NH_4 und Mg sind zuerst von FILHOL (*J. Pharm.* **25**, 431 u. 506) dargestellt worden. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH stellten Doppelsalze des Be, Ca, Sr, Zn, Ni, Co und Mn dar, konnten aber Verbb. des JCl_3 mit Chloriden dreiwertiger Metalle (Al, Fe, Cr, Bi) nicht beobachten. Die Salze sind der Formel $2JCl_3,R^{II}Cl_2,8H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, also Salze einer Säure $HJCl_4$, d. h. Chlorjodite. (S. auch bei JCl_3.)

Chloride verbinden sich auch mit Sauerstoffsalzen (z. B. KCl mit $Na_2S_2O_3$), mit PH_3 mit organischen Basen (s. oben), mit Pyron, Dimethylpyron, Phenanthrenchinon und anderen Sauerstoffverbb. Vgl. WERNER (*Anorganische Chemie*, **1905**, S. 91).

E. *Analytisches.* I. *Nachweis.* — (Vgl. S. 109 die bei den Chloriden angegebenen Rkk.) Charakteristisch sind das in W. unl., in Säuren fast unl. AgCl, das in W. unl., durch Königswasser in l. $HgCl_2$ verwandelbare HgCl, das in W. unl., in konz. HCl l. CuCl. Auch gewisse basische Chloride (des Mg, Zn, Al, Cd, Bi usw.) sind in W. unl. oder schwer l.; $PbCl_2$ ist schwer l. in W. — HCl wird durch gewisse Oxydationsmittel unter B. von Cl zersetzt. (Vgl. bei B. von Cl und bei den Chloriden.) — Wird ein Metallchlorid mit konz. H_2SO_4 bei Ggw. eines Chromats oder von Chromsäure erhitzt, so erhält man Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, braune Dämpfe, die sich zu einer blutroten Fl. verdichten; es zersetzt sich mit W. zu Chromsäure und HCl. — Über den spektralanalytischen Nachweis von Cl s. A. MITSCHERLICH (ROSE, *Handb.* **1**, (1867) 712). — Charakteristisch für *freies Cl* ist Farbe und Geruch, ferner das Verhalten zu überschüssigem metallischen Hg, welches in Hg_2Cl_2 umgewandelt wird. (Unterschied von HCl, welche nicht reagiert.) — (Vgl. bei Chlor, Analytisches, S. 74.) — Über den Nachweis von Cl s. auch H. HAGER (*C.-B.* **1885**, 588; *J. B.* **1885**, 1898); NICHOLS (*Am. Chem. J.* **25**, (1901) 315; *C.-B.* **1901** I, 1115); C. ROTH (*Chem. Ind.* **3**, (1880) 270) (in KBr); WILEY (*Chem. N.* **41**, 176; *J. B.* **1880**, 1152); VILLIERS u. FAYOLLE (*J. Pharm. Chim.* [5] **30**, 55; *J. B.* **1894**, 2424).

Über den Nachweis von Cl *in organischen Substanzen* (z. T. auch für Br und J) s. BEILSTEIN (*Ber.* **5**, (1872) 620); ERLENMEYER (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 138); P. SPICA (*Gazz. chim.* **9**, 574; *J. B.* **1879**, 1061); THOMS (*Pharm. C.-H.* **14**, (1873) 10); SCHÜTZENBERGER (*Traité de Chimie* **4**, (1885) 30); BERTHELOT (*Compt. rend.* **92**, 267; *J. B.* **1881**, 1197) (neben C_2H_2 und HCN); NÖLTING u. TRAUTMANN (*Ber.* **23**, (1890) 3664); LENZ (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 42); D. GANASSINI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 153; *C.-B.* **1904** I, 1172); MESSINGER (*Ber.* **21**, (1888) 2918); RAIKOW (*Chem. Ztg.* **19**, (1905) 902). — Über den Nachweis von *HCl neben Chloriden* s. J. LÖWENTHAL (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 306); von *Chloriden neben komplexen Cyaniden*

s. H. Böttger (*Vortrag auf der 78. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte*, Ref. *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 958).

II. *Bestimmung.* 1. *Gewichtsanalytisch.* — Durch Fällung der mit HNO_3 schwach angesäuerten Chloridlsg. mit $AgNO_3$ und Wägung des AgCl. — 2. *Maßanalytisch.* a) *Durch $AgNO_3$ in saurer Lsg.* — Umkehrung des Verfahrens von Gay-Lussac zur Bestimmung des Ag. S. Gay-Lussac (*Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide, Paris* **1832**). — S. auch Hoitsema (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 272). — b) *Durch $AgNO_3$ in neutraler Lsg.* — Mohr (*Ann.* **97**, (1856) 335). S. auch Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, 316); Levol (*Bull. soc. d'encourag.* **1853**, April; *J. B.* **1853**, 644); Saint Venant (*Compt. rend.* **23**, (1846) 522); R. Messel (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 183) (neben SO_2); Lunge (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 424) (neben SO_2); Biscaro (*Ann. chim. med. farm.* [4] **1**, 241; *J. B.* **1885**, 1899); Carpenter (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 286); F. Stolba (*Dingl.* **211**, (1874) 266; *J. B.* **1874**, 957); de Koninck u. Nihoul (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 295); Young (*Analyst* **18**, (1893) 125); H. Pellet (*Bull. soc. chim.* [2] **28**, 68; *J. B.* **1877**, 1037). — c) *Durch Überschuß von $AgNO_3$ und Resttitration mit Alkalisulfocyanid.* — Volhard (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, (1874) 217; *Ann.* **190**, 1; *J. B.* **1877**, 1075). S. auch Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, 100, 317); Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 7); Drechsel (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 351); de Koninck (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1558); Henriquez (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 159); Shutt u. Charlton (*Chem. N.* **94**, 258; *C.-B.* **1907** I, 372); Rosanoff u. Hill (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 269; *C.-B.* **1907** I, 1596). — d) *Alkalimetrisch.* (*Mit Ag_2CO_3*) — Bohlig (*Arch. Pharm.* [3] **4**, 122; *J. B.* **1874**, 957). S. auch Bohlig (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 314). — e) *Durch Überschuß von $AgNO_3$ und Resttitration mit Jodstärkelsg.* — Pisani (*Ann. Min.* [5] **10**, (1856) 83; *Compt. rend.* **43**, (1856) 1118). — f) *Durch Überschuß von Silberoxalat und Titration des gebildeten l. Oxalats mit $KMnO_4$.* — Bohlig (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 408). — g) *Durch Überschuß von Silberchromat und Titration (jodometrisch) des gebildeten l. Chromats.* — de Koninck u. Nihoul (*Rev. univ. de Mines.* [3] **16**, (1891) 42; *Z. angew. Chem.* 4, (1891) 295). (Auch für Bromide und Jodide.) — h) *Jodometrisch nach Zers. mit $KMnO_4$ und H_2SO_4.* — White (*Chem. N.* **58**, 229; *J. B.* **1888**, 2527). S. auch über einen Chlorabsorptionsapparat Paulmann (*Pharm. Ztg.* **47**, 299; *C.-B.* **1902** I, 1142). — 3. *Gasvolumetrisch.* — E. Riegler (*Z. anal. Chem.* **40**, (1902) 633) (mit Hydrazinsulfat).

4. *Spezielle Methoden.* a) *Bestimmung des Cl im Wasser.* — A. Hazen (*Am. Chem. J.* **11**, 409; *J. B.* **1889**, 2327); Fairley (*Analyst* **18**, 222; *J. B.* **1893**, 2053); Jalowetz (*Ber.* **26**, 104; *J. B.* **1893**, 2053); Young (*Ber.* **26**, 555; *J. B.* **1893**, 2053); L. W. Winkler (*Z. anal. Chem.* **40**, (1901) 596); L. W. Andrews (*Am. Chem. J.* **32**, 476; *C.-B.* **1905** I, 45); Shutt u. Charlton (*Chem. N.* **94**, 258; *C.-B.* **1907** I, 372). — b) *In Metallverbindungen.* — Über die Bestimmung des Cl in *Pd-Verbb.* s. Frenkel (*Z. anorg. Chem.* **1**, 217; *J. B.* **1892**, 846); in *Pt-Salzen* s. Heintz (*Ann.* **174**, (1874) 151); Eppinger (*Ann.* **204**, (1880) 53); Alexander (*Ann.* **246**, (1888) 242); des Cl (Br, J) in *Hg-Verbb.* s. Th. Fischer (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 361). — c) *In organischen Substanzen* (z. T. auch für Br und J). — Erdmann (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 326); Classen (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 202); Warren (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 174); Carius (*Ann.* **116**, (1860) 1; **136**, (1865) 129; *Ber.* **3**, (1870) 697); Pelzer (*Ann.* **146**, (1868) 301); Linnemann (*Ann.* **160**, (1871) 205); E. Kopp (*Dingl.* **216**, 542; *J. B.* **1875**, 922); Rose-Finkener (*Handb. d. analyt. Chem.* **2**, (1871) 735); Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 7; **16**, (1877) 1, 24); Feez, Schraube u. Burckhardt (*Ann.* **190**, (1877) 40); Volhard (*Ann.* **190**, (1878) 37); Schiff (*Ann.* **195**, (1879) 293); Nolte (*Compt. rend.* **89**, 955; *J. B.* **1879**, 1141); Zulkowsky u. Lepéz (*Monatsh.* **5**, (1884) 557); Klobukowski (*Ber.* **10**, (1877) 290); Zulkowsky (*Monatsh.* **6**, (1885) 447); Schulze (*Ber.* **17**, 1884) 1675); Meillère (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, 497; *J. B.* **1894**, 2425); Benedikt u. Zickes (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 640); F. W. Küster (*Ann.* **285**, (1895) 340); Walker u. Henderson (*Chem. N.* **71**, 103, 295; *J. B.* **1895**, 2739); Edinger (*Ber.* **28**, 427; *Z. anal. Chem.* **34**, 365; *J. B.* **1895**, 2752); H. Meyer (*Monatsh.* **22**, (1901) 109, 415); H. Brunner (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **35**, 280; *J. B.* **1897**, 1048); Strzyzowski (*Österr. Chem. Ztg.* **6**, 25; *C.-B.* **1903** I, 601); Baubigny u. Chavanne (*Compt. rend.* **136**, 1197, **138**, 85; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 396; *C.-B.* **1903** II, 69; **1904** I, 609, 1294); Dittrich (*Ber.* **36**, (1903) 3385); Pringsheim (*Ber.* **36**, (1903) 4244; *Am. Chem. J.* **31**, 386; *C.-B.* **1904** I, 401, 1427); Sadtler (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1118; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 77); Legge-Symes (*J. of Physiol.* **32**, 221; *C.-B.* **1905** I, 1616); Berry (*Chem. N.* **94**, 188; *C.-B.* **1906** II, 1870); Webster (*Chem. N.* **94**, 205; *Chem. Ztg.* **30**, (1906) Rep. 421); H. Schiff (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 571); Vaubel (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 167); Stepanow (*Ber.* **39**, (1906) 4056; *C.-B.* **1907** I, 300); J. Moir (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 261; *C.-B.* **1907** I, 300); G. Bianchi (*Boll. Chim. Farm.* **45**, 821; *C.-B.* **1907** I, 664); E. Chablay (*Compt. rend.* **144**, 203; *C.-B.* **1907** I, 990). — d) *Die Bestimmung des Cl im Harn.* — Linossier u. Lignon (*Bull. soc. chim.* **50**, 354; *J. B.* **1888**, 2527); Ville u. Derrien (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 581; *C.-B.* **1904** II, 63); W. M. Dehn (*Z. physiol. Chem.* **44**, 11; *C.-B.*

1905 I, 1047); F. REPITON (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 139; *C.-B.* **1907** I, 1640). — e) *Im Wein.* — K. WINDISCH (*Die chem. Untersuchung u. Beurteilung des Weines, Berlin* **1896**, S. 148); s. auch A. GOYAUD (*Rev. génér. de Chimie pure et appl.* **9**, 443; *C.-B.* **1907** I, 1073).

5. *Bestimmung des Cl in Fl-Verbb.* — Nach der Fällung des Cl mit $AgNO_3$ wird das überschüssige Ag durch NaCl entfernt, hierauf Fl als $CaFl_2$ bestimmt. Vgl. ROSE-FINKENER (*Handb.* **2**, (1871) 608).

Zweifach-Chlorwasserstoff oder Wasserstoffperchlorid?

Sättigt man konz. HCl bei 0° mit Chlorgas, so wird es ohne B. von Chlorhydrat absorbiert, die Lsg. kann daher derjenigen des J in HJ (vgl. dort) entsprechend betrachtet werden. OTTO (*Lehrb.*, 4. Aufl., **2**, 1, 691). — Fügt man PbO_2 zu konz., stark abgekühlter HCl, so entsteht ohne Chlorentw. (welche bei gewöhnlicher Temp. eintreten würde) $PbCl_2$ und eine gelbe Fl., welche mehrere Tage hindurch Cl entwickelt, jedoch auch Pb gelöst enthält, welches bei Zusatz von W. als PbO_2 niederfällt. MILLON (*J. Pharm.* **28**, 299). Hier vermutet GMELIN Bleihypochlorit. [Das ganz ähnliche Verhalten des MnO_2 (vgl. S. 44) macht es wahrscheinlicher, daß die Fl. ein Bleiperchlorid enthält. DITZ.] — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 841; **91**, 195; *J. B.* **1880**, 109) ist HCl (gelöst) + Cl_2(gas) = HCl_3 (gelöst) . . . . + 9400 cal. Das entspricht der Bildungswärme des Wasserstofftrichlorids, HCl_3. — S. auch S. 76 bei B. von HCl, MELLOR (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 221; *C.-B.* **1901** I, 359), S. 73 bei Chlor, Wertigkeit, ferner JAKOWKIN (*Ber.* **30**, (1897) 518). — (Vgl. bei Chlorhydrat und Chlorwasser, S. 67 u. 72).

CHLOR UND SAUERSTOFF; CHLOR, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Übersicht: A. Unterchlorigsäureanhydrid, S. 118. — B. Unterchlorige Säure, S. 120. — C. Chlorige Säure, S. 132. — D. Chlordioxyd, S. 134. — E. Chlorsäure, S. 138. — F. Chlorochlorsäure (?); Euchlorin (?), S. 152. — G. Chlorheptoxyd, S. 152. — H. Perchlorsäure, S. 152. — J. Chlorhyperchlorsäure (?), S. 160.

Ältere Literatur:

Unterchlorigsäureanhydrid, Unterchlorige Säure und Hypochlorite: BERTHOLLET. *Stat. chim.* **2**, 183; *Gehl.* **1**, 631. — WAGENMANN. *Gilb.* **35**, (1810) 115. — GEIGER. *Repert.* **15**, 40. — *Mag. Pharm.* **8**, 79. — ROBIQUET. *J. Pharm.* **10**, 93. — GROUVELLE. *Ann. Chim. Phys.* **17**, (1821) 37; *Schw.* **33**, (1821) 428. — BERZELIUS. *Pogg.* **12**, (1828) 529. — LIEBIG. *Pogg.* **15**, (1829) 541. — SOUBEIRAN. *Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 113; *Ann.* **1**, (1832) 257. — BALARD. *Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; Ausz. *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152. — MARTENS. *Ann. Chim. Phys.* **61**, (1836) 193; *J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 264. — GAY-LUSSAC. *Compt. rend.* **14**, (1842) 927; *Ann.* **43**, (1842) 153; *Berzel. J. B.* **20**, 63; **23**, 62. — DETTMER. *Ann.* **38**, (1841) 31. — PELOUZE. *Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 176; *Berzel. J. B.* **23**, 63. — WILLIAMSON. *Ann.* **54**, (1845) 133; *Berzel. J. B.* **26**, 141. — KOLB. *Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 266; *J. B.* **1867**, 192, 837 u. 909.

Chlorige Säure: MILLON. *Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 298; *Ann.* **46**, (1843) 281; *Berzel. J. B.* **23**, 68; **24**, 62. — SCHIEL. *Ann.* **108**, 128; **109**, 317; **112**, 73; **116**, 115; *J. B.* **1858**, 101; **1859**, 97 u. 99; **1860**, 96. — CARIUS. *Ann.* **140**, (1867) 317; **142**, 129; **143**, 321. — M. BRANDAU. *Ann.* **151**, 340; *C.-B.* **1870**, 157.

Unterchlorsäure: STADION. *Gilb.* **52**, (1816) 197 u. 339. — H. DAVY. *Schw.* **3**, (1811) 256. — *Phil. Trans.* **1815**, 214; *Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 76. — GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* **8**, (1818) 408. — SOUBEIRAN. *Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 113. — J. DAVY. *N. Edinb. Phil. J.* **17**, 49. — MILLON. *A. a. O.* — CALVERT u. DAVIES. *Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 193; *Ann.* **110**, 344; *J. B.* **1858**, 101. — H. L. COHN. *J. prakt. Chem.* **83**, 53; *J. B.* **1861**, 833.

Chlorsäure: VAUQUELIN. *Ann. Chim.* **95**, (1815) 91; *Gilb.* **52**, (1816) 295; *N. Tr.* **1**, 1, 242 u. 1, 2, 268. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **45**, (1830) 204 u. 270. — KÄMMERER. *Pogg.* **138**, (1869) 399.

Perchlorsäure: STADION. *Gilb.* **52**, (1816) 197 u. 339. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **45**, (1830) 270; *J. Chim. méd.* **7**, 97; *Pogg.* **21**, (1831) 164. — *Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 294, 297 u. 323; *Pogg.* **22**, (1831) 289. — MITSCHERLICH. *Pogg.* **25**, (1832) 298. — H. E. ROSCOE. *Ann.* **121**, 346; *J. B.* **1861**, 144.

FRIEDR., Graf v. STADION. Chloroxyd und Überchlorsäure. *Gilb.* **52**, (1816) 197 u. 339.

A. Unterchlorigsäureanhydrid, Chlormonoxyd. Cl_2O.

Die Affinität des Chlors zum O ist sehr gering, noch geringer als die des J oder Br, eine direkte Vereinigung beider Stoffe findet nicht statt.

I. *Bildung.* — Bei der Einw. von Chlor auf HgO. BALARD, GAY-LUSSAC. Das durch Fällung dargestellte und ohne Temperaturerhöhung getrocknete HgO erzeugt, wenn man es in ein mit trockenem Cl gefülltes Gefäß wirft, unter lebhafter Licht- und Wärmeentw. Kristalle von $HgCl_2$ und ein schwach orangegelb gefärbtes Gemenge von O und Cl_2O. Kühlt man das Cl-Gas stark ab, so wird fast nur Cl_2O erhalten. Ebenso entweicht, wenn man einen schnellen Chlorstrom über HgO leitet, fast reines Sauerstoffgas, bei langsamem Chlorstrome Cl_2O. HgO, welches auf 300° bis 400° erhitzt und wieder abgekühlt wurde, oder solches, welches während der Operation heiß wurde, wird langsamer durch Cl angegriffen, aber das erzeugte Gas ist fast frei von O. Auf trocknem Wege bereitetes Oxyd wirkt auf Cl ohne Temperaturerhöhung und so langsam, daß die Wirkung erst nach Stunden bemerkbar wird; zerrieben wirkt es etwas rascher, unter W. ebenso rasch wie gefälltes. S. bei HOCl, S. 120.

II. *Darstellung.* — 1. Man leitet über durch Fällung bereitetes, zuvor auf 300° bis 400° erhitztes und darauf stark abgekühltes HgO Chlorgas und verdichtet das erzeugte Cl_2O in einer Kältemischung von —20°. PELOUZE. GAY-LUSSAC mischt das HgO mit Sand oder K_2SO_4. — 2. Man bringt in eine mit trocknem Chlorgase gefüllte Flasche eine zu 2/3 mit HgO, obenauf mit Sand gefüllte Glasröhre, verschließt und schüttelt; das Clorgas erzeugt in einigen Minuten sein halbes Volum Cl_2O. GAY-LUSSAC. — Nach V. MEYER (*Ber.* **16**, (1883) 2998) leitet man über gelbes, vorher einige Stunden auf ca. 400° erhitztes HgO, das sich in einer 1/2 m langen, mit Eis gekühlten, horizontalen Glasröhre befindet, einen langsamen Chlorstrom und füllt durch Luftverdrängung mit dem austretenden Gase vertikale, stehende Zylinder für Demonstrationszwecke. S. auch A. LADENBURG (*Ber.* **17**, (1884) 157), nach welchem es genügt, die mit HgO gefüllte Röhre durch W. zu kühlen. Er verdichtet Cl_2O durch Verwendung von auf —40° gekühlten A. — Beim Leiten eines langsamen Chlorstroms über eine 2 1/2 m lange Schichte gut geglühten HgO wurde ein Gas mit 85 bis 100 % Cl_2O erhalten. LUNGE u. NAEF (*Ann.* **219**, (1883) 129). — S. auch MERMET (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 325; *J. B.* **1885**, 356). GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL (*Ann.* **230**, (1885) 273). — Über eine beobachtete Explosion bei der Darst. vgl. MERMET (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 306; *J. B.* **1887**, 373).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Die fl. Verb. ist rot wie arterielles Blut, PELOUZE; dunkelbraun, GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL; von heftigem, durchdringendem Geruch, dem Cl und J ähnlich, die Augen schmerzhaft angreifend. Schwerer als W. Sdp. bei 19° bis 20°. PELOUZE. Sdp. +5 bis +5.1° unter 737.9 mm Druck. GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL. — Das Gas ist gelb, nicht viel dunkler als Chlorgas, BALARD; rotgelb, PELOUZE; gelbbraun und in dünnen Schichten wenig intensiv, GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL. Nach V. MEYER erinnert die Farbe des Gases an verd. Untersalpetersäureanhydrid. Nach GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL ist die DD. bei 22.3° 728.6 mm: 3.0258, bei 16° 726.4 mm: 3.0072 (auf H bezogen zu 43.69 und 43.42, berechnet 43.35). Man kann das Gas über Hg auffangen, doch nicht darüber bewahren, da es zersetzt wird. PELOUZE. — Die Bildungswärme des Cl_2O ist —17929 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Bd. II, S. 126), —15100 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1875) 338).

IV. *Chemisches Verhalten.* 1. *Zersetzung durch Wärme, Licht usw.* — Die fl. Verb. zersetzt sich beim Erwärmen meist unter Explosion. Selbst die auf —20° abgekühlte Verb. verpufft beim Anfeilen des Glases, in dem sie sich befindet. PELOUZE. — Das Gas verpufft beim Erhitzen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temp. oder beim Umfüllen unter Lichtentw.; aus 2 Vol. Cl_2O entstehen dabei 2 Vol. Cl und 1 Vol. O. BALARD. GAY-LUSSAC. Im Sonnenlichte erfolgt dieselbe Zers., aber ohne Verpuffung, in einigen Minuten, im Tageslichte bleibt

das Gas einige Stunden unverändert. BALARD. — Nach GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL wird das Cl_2O-Gas durch Sonnenlicht in kurzer Zeit nicht zerlegt. Auch beim Vergasen des fl. Cl_2O unter gewöhnlichem Druck trat nie eine Explosion ein, wenn organische Substanzen ausgeschlossen wurden.

2. *Verhalten gegen H.* — Das mit H gemengte Gas verpufft heftig beim Annähern einer Flamme unter B. weißer Nebel von wasserhaltigem HCl. BALARD.

3. *Gegen N-Verbb.* — Das Gas wirkt nicht auf N_2O, es verpufft mit Ammoniakgas. PELOUZE.

4. *Gegen S, Schwefelverbb., Selen.* — Das Gas verpufft mit S bei gewöhnlicher Temp. mit lebhafter Lichterscheinung, SO_2 und Chlorschwefel bildend, während Cl frei wird, BALARD; ist der S in stark abgekühltem S_2Cl_2 verteilt, so entsteht $SOCl_2$, WURTZ (*Compt. rend.* **62**, 460; *J. B.* **1866**, 124). Das Gemenge von SO_2 und Cl_2O-Gas verdichtet sich über Hg in einigen Stunden unter B. von SO_3 und $HgCl_2$. BALARD. — Verdichtet man Cl_2O in fl. SO_2, so entwickeln sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung reichliche Mengen Cl; es bleibt eine dicke rote Fl., welche SO_3 und Cl_2O enthält. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **53**, 538; *J. B.* **1861**, 142). SO_3 absorbiert das Gas zu einer Verb. Vgl. bei Chlor und Schwefel. — Mit H_2S verpufft das Gas mit blaßblauer Flamme. CS_2 bewirkt lebhafte Verpuffung des Gases, wobei nach SCHÜTZENBERGER $SOCl_2$ und $COCl_2$, nach BALARD CO_2 neben SO_2, Chlorschwefel und freiem Cl auftreten. — Se bewirkt bei gewöhnlicher Temp. leuchtende Verpuffung des Gases. BALARD.

5. *Gegen Halogene und Halogenverbb.* — Jod absorbiert das Gas unter B. von HJO_3 und Chlorjod, nach SCHÜTZENBERGER (*Ber.* **2**, (1869) 218) werden orangerote, sehr unbeständige Nadeln eines Oxychlorids, wahrscheinlich JCl_3O, erhalten. Brom absorbiert das Gas, Bromsäure und Chlorbrom bildend. Cl_2O setzt sich mit Salzsäuregas zu W. und Cl um. BALARD.

6. *Gegen P und P-Verbb.* — P verbrennt in der fl. und gasförmigen Verb. unter Entflammung, oft mit heftiger Explosion zu P_2O_5 und PCl_5. PH_3 verpufft bei gewöhnlicher Temp. mit dem Gase, der Gasrückstand enthält Cl und wenig Sauerstoff. WURTZ.

7. *Gegen Kohle und CO.* — Kohle bewirkt bei gewöhnlicher Temp. Verpuffung des Gases, das entstandene Gasgemenge enthält außer Cl und O sehr wenig CO_2. Mit CO gemengt, verwandelt sich die Verb. in einigen Stunden in Phosgengas (und CO_2?). WURTZ. SCHÜTZENBERGER.

8. *Gegen Metalle und Metallverbb.* — K verbrennt in fl. und gasf. Cl_2O mit Flamme und oft mit heftiger Explosion. PELOUZE. — As bewirkt Verpuffung des Gases mit lebhaftem Lichte unter B. von As_2O_5, etwas $AsCl_3$ und Freiwerden von Cl. BALARD. Fein verteiltes Sb verbrennt in der fl. oder gasförmigen Verb., während gröberes seinen Metallglanz selbst bei 20^0 in der fl. Verb. bewahrt. PELOUZE. — Viele Metalle absorbieren, in geleimtes Papier gewickelt, das Gas schnell unter B. von Oxyd und Chlorid, bis durch Erhitzung Verpuffen eintritt. Blattsilber bildet AgCl und macht O frei, Hg absorbiert das Gas unter B. von Mercurioxychlorid. — Calciumphosphid bringt das Gas zum heftigen Verpuffen unter Ausscheidung von Cl. Die Sulfide von Ba, Sn, Sb und Hg bewirken die Verpuffung nach einigen Augenblicken und bilden auch Chlorschwefel. PELOUZE.

9. *Gegen $CaCl_2$.* — Leitet man das gasförmige Cl_2O über blasiges $CaCl_2$, so entweicht Cl und es entsteht eine zusammengebackene M., aus einem Gemenge von $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ bestehend. GARZAROLLI-THURNLACK u.

SCHACHERL. — S. auch LUNGE u. NAEF (*Ann.* **219**, (1883) 129; *Dingl.* **248**, (1883) 337); KRAUT (*Ann.* **214**, (1882) 354, **221**, (1883) 108). Vgl. bei Chlorkalk.

B. Unterchlorige Säure. HOCl.

Nur in wss. Lsg. und in Form von Salzen bekannt.

Übersicht: I. Bildung, S. 120. — II. Darstellung, S. 121. — III. Physikalische Eigenschaften, S. 122. — IV. Chemisches Verhalten, S. 122. — V. Konstitution, S. 125. — VI. Hypochlorite, S. 125. — VII. Analytisches, S. 131.

I. *Bildung.* — 1. Wasser absorbiert bei 0^0 200 und mehr Vol. Cl_2O-Gas. Die fl. Verb. sinkt in W. zu Boden und löst sich allmählich. PELOUZE.

2. Bei der Einw. von Cl auf HgO. BALARD. GAY-LUSSAC. Schüttelt man Chlorwasser mit HgO und destilliert vom $HgCl_2$ ab, so zeigt das Destillat dieselbe Bleichkraft wie vorher das Chlorwasser, wiewohl es nur halb so viel Cl enthält, GAY-LUSSAC, nach: $4Cl + HgO = Cl_2O + HgCl_2$, oder bei mehr Mercurioxyd nach: $4Cl + 2HgO = Cl_2O + Hg_2OCl_2$. Basisches Mercurisulfat bildet nur Spuren HOCl. PELOUZE. Einw. des Chlors auf wss. $Hg(NO_3)_2$ (vgl. bei Chlorwasser, S. 70).

3. Bei der Einw. von Cl auf Ag_2O oder Ag_2CO_3. STAS. Überschüssiges Cl verwandelt in W. verteiltes Ag_2O oder Ag_2CO_3 vollständig in AgCl, wobei das W. eine dem angewandten Cl entsprechende Menge von unterchloriger Säure aufnimmt. Ist das Ag_2O überschüssig, so wird lösliches Silberhypochlorit erzeugt, welches bei Ggw. überschüssigen Ag_2O oder Ag_2CO_3 beständig ist, ohne dieses (so schon, wenn man die Lsg., ohne zu schütteln, ruhig stehen läßt) unter Abscheidung von AgCl rasch in Silberchlorat übergeht. STAS (*Unters. über Proport. und Atomgew.* 91).

4. Werden $Zn(OH)_2$ oder $Cu(OH)_2$ unter W. mit Cl übersättigt, so geht beim Destillieren unterchlorige Säure über. MARTENS.

5. Mit wss. Alkalien und Erdalkalien bildet nicht überschüssiges Cl Chlorid Hypochlorit, überschüssiges Cl Chlorid und freie unterchlorige Säure. Festes $Ca(OH)_2$, über welches man Cl leitet, wird zu Chlorkalk (s. dort), welcher mit W. im großen Überschusse schließlich zum größten Teile in ein Gemenge von $CaCl_2$, $Ca(OCl)_2$ und $Ca(OH)_2$ zerfällt. Auch Ammoniakwasser erzeugt mit Cl Spuren von Hypochlorit, s. beim Ammoniumhypochlorit. — Einw. des Cl auf Kalilauge entweder: $2KOH + 2Cl = KOCl + KCl + H_2O$, oder: $KOH + 2Cl = KCl + HOCl$. Nach BLOMSTRAND (*Chemie d. Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, 254) sind KOCl und HCl die ersten Prodd.: $KOH + 2Cl = KOCl + HCl$; die entstehende HCl bindet dann ein zweites Mol. KOH. — Kalilauge nimmt beim Übersättigen mit Cl und Schütteln mit Luft 1½ At. Cl auf, die bleichende Fl. enthält kein Kaliumhypochlorit, enthielt aber bereits $HClO_3$ oder $KClO_3$. WILLIAMSON. — Barytwasser, mit Cl gesättigt, dann mit Luft geschüttelt, hatte 4 At. Cl aufgenommen und enthielt $BaCl_2$ und freie unterchlorige Säure nach: $Ba(OH)_2 + 4Cl = BaCl_2 + 2HOCl$, kein Baryumhypochlorit, da CO_2 die Lsg. nicht fällt und $AgNO_3$ einen weißen, nicht, wie mit Hypochloriten, einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Also ist das anfangs erzeugte Hypochlorit durch später hinzugetretenes Cl völlig zersetzt nach: $MOCl + 2Cl + H_2O = MCl + 2HOCl$. WILLIAMSON.

6. Bei der Einw. von Cl auf die wss. Lsgg. vieler Salze entsteht freie unterchlorige Säure. Beim Einleiten von Cl in wss. Kaliumacetat bildet sich unter reichlicher Absorption von Cl und Freiwerden von Essigsäure eine stark bleichende gelbe Fl., welche mit stärkerer Säure Cl entwickelt, beim Destillieren Essigsäure und etwas Cl abgibt, während KCl, Chlorat und saures Acetat zurückbleiben, und welche, der Luft ausgesetzt, allmählich ihr Cl und damit ihre bleichende Wirkung verliert. LIEBIG. — Wss. Na_3PO_4 liefert beim Einleiten von Cl eine stark bleichende Fl., welche beim Destillieren wss. unterchlorige Säure übergehen läßt, während NaH_2PO_4 und NaCl zurückbleiben nach: $Na_3PO_4 + 2Cl_2 + 2H_2O = 2HOCl + NaH_2PO_4 + 2NaCl$. Entsprechend werden zersetzt: Na_2HPO_4, $Na_2H_2P_2O_7$, Na_2SO_4 unter B. von saurem Salz, Alaun, die Sulfate von Fe_2O_3, ZnO, MnO, CuO, PbO; letzteres wird schwierig zersetzt. KNO_3 nimmt etwas Cl auf und bildet wenig unterchlorige Säure, K_2CrO_4 nimmt viel Cl auf, läßt HOCl übergehen und erzeugt Kaliumchlorochromat, Borax wird völlig zersetzt. WILLIAMSON.

Leitet man Cl durch W., in welchem Kreide verteilt ist, so löst sich dieselbe als $CaCl_2$ unter Entweichen von CO_2 und B. wss. HOCl, welche sich abdestillieren läßt. WILLIAMSON. KOLB. — Über die Einw. von HOCl auf $CaCO_3$ s. SCHÄPPI (*Dissert.*, *Zürich*, **1881**, S. 33).

Cl in wss. Alkalikarbonate geleitet, erzeugt Chlorid, daneben nach einigen Angaben freie unterchlorige Säure, nach anderen Hypochlorit. α) Eine mit KCl gesättigte wss. Lsg. von K_2CO_3 setzt beim Einleiten von Cl, ohne daß O frei wird, KCl ab, BERZELIUS; ebenso verhält sich mit NaCl gesättigtes wss. Na_2CO_3, SOUBEIRAN. — β) Aus Karbonaten vermag unterchlorige Säure unter keinen Umständen CO_2 auszutreiben, außer durch eigene Zersetzung. WILLIAMSON. K_2CO_3 nimmt anfangs das Chlor mit Leichtigkeit auf, bis zur B. von $KHCO_3$ hierauf erfolgt die Absorption schwieriger, mit dem sich von jetzt an entwickelnden CO_2 entweichen Cl und HOCl. GUTHRIE. — γ) Leitet man nur soviel Cl durch Na_2CO_3, daß kein Aufbrausen erfolgt, so erhält man eine blaßgelbe Fl., schwach nach Cl riechend, von kaum alkalischem Geschmack, Curcuma erst rötend, dann entfärbend. Sie verliert beim Kochen kaum etwas von ihrer Bleichkraft, bei raschem Abdampfen bis zur Trockne über die Hälfte derselben, bei langsamem Abdampfen weniger. Versetzt man eine bestimmte Menge der Fl. mit verd. H_2SO_4 und leitet so lange Luft durch, als Cl fortgeht, so fällt Silberlösung aus dem Rückstande 1 T. AgCl. Eine gleiche Menge der Fl., 2 Stunden für sich gekocht, entwickelt etwas Cl, verliert wenig von ihrer Bleichkraft und liefert nach dem Behandeln mit verd. H_2SO_4 und dem Durchblasen von Luft mit Silberlösung 3 T. AgCl (also hat durch das Kochen die Menge des $NaClO_3$ und des diesem entsprechenden NaCl um das Dreifache zugenommen). Eine gleiche Menge der Fl., 12 Tage sich selbst überlassen, dann wie oben mit verd. H_2SO_4 und Luft behandelt, gibt 6 T. AgCl. Eine gleiche Menge, freiwillig an der Luft verdunstend, gibt Kristalle, größtenteils aus Na_2CO_3 bestehend und selbst bei Zusatz von H_2SO_4 nicht bleichend, und der Rückstand mit H_2SO_4 und Luft behandelt, gibt nur 1.5 T. AgCl; also hat sich beim Verdunsten nur wenig $NaClO_3$ mehr gebildet und das meiste Cl ist entwichen. Bei raschem Abdampfen dagegen behält die Fl. noch $^2/_5$ ihrer vorigen Bleichkraft. CO_2, durch die Fl. geleitet, nimmt nur wenig Cl fort und schwächt die Bleichkraft wenig, Luft wirkt noch schwächer. — Übersättigt man wss. Na_2CO_3 mit Cl, so erhält man eine gelbe, stark bleichende Fl. Läßt man diese in einer dünnen Schicht an warmer Luft verdunsten, so bräunt der Rückstand Curcuma, ehe er es entfärbt, enthält also trotz des überschüssigen Cl noch Na_2CO_3. Beim Kochen entwickelt die Fl. Cl, entfärbt sich und hinterläßt beim Verdunsten NaCl, $NaClO_3$ und wenig Na_2CO_3. FARADAY (*N. Quart. J. of sci.* **2**, (1850) 84). — Über die Einw. von Cl auf Alkalien s. auch bei Chlorsäure.

7. In Ggw. von W. oxydiert Fluor das Cl zu HOCl nach: $H_2O + Cl + Fl = HFl + HOCl$. Ein Teil des W. wird durch überschüssiges Fl unter Entw. von O zersetzt. LEBEAU (*Compt. rend.* **143**, 425; *C.-B.* **1906** II, 1472).

8. Leitet man mit gasförmigem HCl beladene Luft in w. wss., mit H_2SO_4 angesäuertes $KMnO_4$, oder in ein Gemenge von Braunstein und H_2SO_4, so wird die HCl zu HOCl oxydiert. ODLING (*Pharm. J.* [2] **1**, 449; *J. B.* **1860**, 95).

9. Nach SPRING (*Ber.* **6**, (1874) 1584) entweicht bei allmählichem Zusatz von $POCl_3$ zu Kaliumchlorit ein gelbgrünes Gas, das durch W. oder Kalilauge reichlich absorbiert wird und dabei HOCl oder KOCl bildet. Auch „Cl_2O_3" über PCl_5 geleitet, liefert Cl_2O, aber unter heftiger Explosion.

10. Bei Zusatz von verd. H_2O_2 zu einem großen Überschusse von Chlorwasser entsteht HOCl nach: $Cl_2 + H_2O_2 = 2HOCl$. Bei Zusatz von viel H_2O_2 entsteht gleichzeitig auch O. TH. FAIRLY (*Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science*, S. 57; *J. B.* **1874**, 210). (Vgl. auch S. 128.)

II. *Darstellung.* 1. *Aus Cl und HgO bei Ggw. von W.* — Man schüttet in Flaschen, welche mit Chlorgas gefüllt sind, überschüssiges, in W. verteiltes HgO, schüttelt, filtriert vom Mercurioxychlorid ab und reinigt die erzeugte wss. HOCl durch Dest. im Vakuum. Sie ist noch schwach und läßt sich durch fraktionierte Dest. konzentrieren, wobei sie mit den ersten Anteilen W. übergeht. Um aus dieser möglichst konz. wss. Säure die gasförmige zu erhalten, bringt man sie unter eine mit Hg gefüllte Glocke und fügt in Anteilen, so daß keine Erhitzung eintritt, welche eine Explosion bewirken würde, etwa ein gleiches Vol. trockenen $Ca(NO_3)_2$ oder glasige Phosphorsäure hinzu, welche bewirken, daß sich unter Aufbrausen Unterchlorigsäuregas entwickelt. Die sich bildenden Lsgg. schützen es vor der zersetzenden Einw. des Hg. BALARD. Diese Methode gelang GAY-LUSSAC mit $Ca(NO_3)_2$ nur sehr unvollkommen. Wss. HOCl, zur Einw. auf organische Verbb. geeignet, bereitet CARIUS (*Ann.* **126**, (1863) 196) durch Schütteln von je einem Liter Chlorgas mit 15 g gefälltem HgO und wenig W. Das Oxyd muß auch hier vorher auf 300° erhitzt und wieder abgekühlt wurden, da sonst viel Chlorat entsteht.

2. *Aus Chlorkalk und Säure.* — Man fügt zu käuflichem Chlorkalk unter beständigem Schütteln nach und nach sehr verd. Salpetersäure in solcher Menge, daß sie nicht die Hälfte des Kalks sättigt, und destilliert. GAY-LUSSAC. (Vgl. Hypochlorite, S. 130.)

3. *Aus Cl bei Ggw. von W. und $CaCO_3$.* — Man leitet Cl-Gas in W., welches Kreide aufgeschlämmt enthält, und destilliert. WILLIAMSON. S. auch SCHORLEMMER (*Ber.* **6**, (1873) 1509; **7**, (1874) 682); KOPFER (*Ann.* **177**, (1875) 314); WOLTERS (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 128).

4. *Aus Cl, $NaHCO_3$ und Wasser.* — Eine Lsg. von 50 g $NaHCO_3$ in 60 ccm W. wird unter Umrühren, Kühlung mit Eis und Ausschluß grellen Tageslichtes so lange mit Cl behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag von $BaCO_3$ mehr gibt. A. WOHL u. H. SCHWEITZER (*Ber.* **40**, (1907) 92).

Über einen Apparat zur industriellen Darst. von Cl_2O bzw. HOCl s. DEMAILLY (*Ber.* **6**, (1873) 42).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Die konz. wss. Säure ist gelblich, BALARD, goldgelb oder orangegelb, PELOUZE; sie ist farblos, selbst wenn sie mehr als 20 Vol. Gas enhält, GAY-LUSSAC; goldgelb nach GARZAROLLI-THURNLACK u. SCHACHERL. Sie hat den Geruch des Gases und heftigen, nicht sauren Geschmack. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, zerstört in 1/2 Minute die Oberhaut unter rotbrauner Färbung und ätzt tiefer als HNO_3. BALARD. PELOUZE. — Über das Absorptionsspektrum von HOCl s. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, 465; *J. B.* **1872**, 137) und KÄBITZ (*Dissertation, Bonn* **1905**).

Das Potential einer Pt-Elektrode in einer $H^{\cdot}$,Cl' und HOCl enthaltenden Lsg. gegen eine Wasserstoffelektrode: $E = 1.5119 + \frac{0.0575.}{2} \log \frac{[HOCl]}{[H^{\cdot}][Cl']}$ Volt. Nur bei nicht zu geringer HOCl-Konz. findet lebhafte Entw. von O statt. Dies folgt aus der Tatsache, daß alkalische Hypochlorite an Pt-Schwarz kaum O entwickeln, selbst schwach saure aber stark. NERNST u. SAND (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 607).

Stärke der HOCl. — Zum Unterschied von den Sauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 sind die niederen Sauerstoffsäuren, speziell die des Cl und Br, außerordentlich schwache Säuren. Die Ursache dieser Erscheinung kann nach OSTWALD (*Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie,* 3. Aufl. (1901), 182) am ehesten in einem Wechsel der Valenz des Halogens gesucht werden, steht aber im auffallenden Gegensatz zu der sonstigen acidifierenden Wirkung des Sauerstoffs. Charakteristisch für die niederen Sauerstoffsäuren der Halogene, speziell für die HOCl und HOBr, ist der rasche Oxydationsverlauf beim Zusammenbringen ihrer Salze mit den verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren, der, ohne daß ein Überschuß an Säure erforderlich ist, sofort verläuft. Schon die berechneten Wärmemengen, welche bei der Oxydation durch HOCl und $HClO_3$ freiwerden, weisen darauf hin, daß die Oxydationsfähigkeit der Chlorsäure geringer ist als die der HOCl. Bei dem verschiedenen Oxydationsverlauf mit den beiden Säuren spielt vielleicht auch der Umstand eine Rolle, daß die HOCl sehr schwachen Säurecharakter besitzt, d. h. in wss. Lsg. fast vollständig im nichtdissoziierten Zustand vorhanden ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die freie, nichtdissoziierte unterchlorige Säure stärker oxydierend wirkt als das Unterchlorigsäure-Anion. H. DITZ u. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082). (Vgl. bei $HClO_3$.) — Die Stärke der HOCl wurde durch Berechnung ihrer Dissoziationskonstante von J. SAND (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 610) bestimmt. Dieselbe ist im Mittel aus siebenVersuchen (ermittelt durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von CO_2 in einer genau hergestellten Lsg. von bekanntem NaOCl-Gehalt) 3.7×10^{-8} bei 17° (Min. 3.4, Max. 4.0). Der Wert ist infolge geringer Chloratbildung etwas zu hoch.

Die Bildungswärme der HOCl in wss. Lsg. ist (Cl, O, H, aq) = 29930 cal. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen,* Bd. II, 126, 399); 31600 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1875) 318). Die Wärmetönung bei der Lsg. von Cl_2O in W. (Cl_2O, aq) = 9440 cal. Die *Neutralisationswärme* (NaOH aq, HOCl aq) = 9980 cal. THOMSEN. S. auch FAVRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 890, 936, 971).

IV. *Chemisches Verhalten.* 1. *Bei gewöhnlicher Temp. und beim Erwärmen.* — An der Luft verflüchtigt sich die Hauptmenge Säure. Die konz. entwickelt beim Erwärmen rötlichgelbes Gas, PELOUZE, die verd. bei 100° nur wenig Gas, viel mehr bei Zusatz von $Ca(NO_3)_2$ oder Phosphorsäure. Da-

gegen entwickelt konz. H_2SO_4 Chlor, Unterchlorsäure und wenig O. — Die wss. Säure zersetzt sich langsam im Dunkeln, um so schneller, je konzentrierter und wärmer sie ist; konz., mit Eis umgebene Säure hält sich nur einige Tage, verdünnte länger. Bei der Zers. steigen Blasen von Chlorgas auf, es bleibt wss. Chlorsäure zurück. Balard. — Die wss. Säure läßt sich durch fraktionierte Dest. konzentrieren, wobei die stärkere Säure zuerst übergeht, doch erfolgt dabei auch Zers. in Cl und O und B. von $HClO_3$, um so reichlicher, je konzentrierter die angewandte Säure war. Gay-Lussac.

2. *Gegen Licht.* — Licht, besonders direktes Sonnenlicht, beschleunigt die Zers., so daß sie in wenigen Augenblicken vor sich geht. Dabei wird ebenfalls Chlorgas (mit etwas O, Gay-Lussac) entwickelt und Chlorsäure, bisweilen auch chlorige Säure erzeugt. Balard.

3. *Bei der Elektrolyse.* — Im Kreise der Volta'schen Säule gibt die wss. Säure an der Kathode kein Gas, an der Anode anfangs reines, später chlorhaltiges Sauerstoffgas ab. Balard. — (S. Elektrolyse der Chloride bei Chlorsäure S. 142.)

4. *Gegen S und S-Verbindungen, Se.* — Die wss. Säure bildet mit Schwefel Cl, ferner H_2SO_4 und wenig Chlorschwefel. Balard. — SO_2 bildet beim Durchleiten durch die wss. Säure H_2SO_4 und Cl; H_2S (nicht im Überschuß) bildet auch H_2SO_4 und freies Cl. CS_2 wird unter B. von CO_2, H_2SO_4 und HCl zersetzt. — Selen oxydiert sich unter Chlorentw. zu Selensäure, ebenso selenige Säure. Balard, Pelouze.

5. *Gegen Kohle, CO, As, P und P-Verbindungen.* — Wss. HOCl wird weder durch Kohle noch durch CO zersetzt. Balard. As wird unter Entflammung in Arsensäure und wenig $AsCl_3$ verwandelt. Balard, Pelouze. P bildet Phosphorsäure und wenig HCl unter Entw. von Cl. Auch H_3PO_2 und H_3PO_3 werden durch wss. HOCl unter Entw. von Wärme und Chlorgas zu H_3PO_4 oxydiert; mit wss. HOCl bildet Phosphorwasserstoffgas H_3PO_4 und HCl unter Entw. von Cl. Mit Schwefelphosphor entsteht Cl, H_2SO_4, H_3PO_4 und HCl. Balard.

6. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — J (auch JCl und JCl_3, L. Henry) treibt aus der wss. Säure Cl aus unter Bildung von HJO_3 und wenig Chlorjod. Auch HJ wird zu HJO_3 oxydiert. — Br entwickelt aus der wss. Säure Chlorgas unter B. von $HBrO_3$. HBr wird durch die überschüssige wss. Säure in $HBrO_3$ und Chlorbrom verwandelt. Balard, Pelouze. — Tropft man in wss. HOCl, welche auf 2^0 bis 3^0 abgekühlt ist, wss. HCl, so gesteht das Ganze zu Chlorhydrat. Pelouze. Wss. HOCl bildet mit wss. NH_3 Wasser und Chlorstickstoff, oder W., N und Cl. Pelouze.

7. *Gegen Metalle.* — K verbrennt auf der wss. Säure zu KCl und KOCl. Pelouze. Wss. HOCl löst Fe zu $FeCl_3$, Cu zu $CuCl_2$, verwandelt Hg in Oxychlorid, Silberfeile unter lebhafter Sauerstoffentw. in AgCl; sie wirkt bei Verdünnung nicht auf Sb (konzentrierte löst Sb rasch, Pelouze), Bi, Zn, Sn und Pb, außer bei Ggw. einer Säure, welche mit dem Metall ein l. Salz bildet, wobei die HOCl unter Chlorentw. schnelle Oxydation des Metalls bewirkt; die konz. Säure wirkt allmählich auf diese fünf Metalle, weil sich in ihr $HClO_3$ bildet. Auf Au und Pt wirkt die wss. Säure auch bei Zusatz von H_2SO_4 oder HNO_3 nicht ein. Balard.

8. *Gegen Oxyde und Sulfide.* — Die wss. Säure verwandelt unter Chlorentw. Cr_2O_3 in CrO_3, As_2O_3 (bei Konz. unter Detonationen, Pelouze) in H_3AsO_4, MnO, SnO, PbO, CoO, NiO in die höchsten Oxyde, dagegen Ag_2O unter Entw. von O und wenig Cl in AgCl. Balard. Sie entfärbt sich nicht

beim Schütteln mit HgO. PELOUZE. — Bei der Einw. auf PrO_2 entsteht O und etwas $HClO_3$. P. MELIKOW u. P. KLIMENKO (*J. russ. phys. Ges.* **33**, 739; *C.-B.* **1902** I, 624). — Mit den Sulfiden erzeugt die wss. Säure unter Entw. von Cl Sulfate und zuweilen auch Chlorschwefel, BALARD, PbS wird noch bei sehr großer Verdünnung in $PbSO_4$ verwandelt. PELOUZE.

9. *Gegen Alkalichloride und $CaCl_2$.* — Die unterchlorige Säure erzeugt mit den Alkalichloriden nach BALARD Hypochlorite, denen Chlorid beigemengt bleibt; die wss. Säure greift nach GAY-LUSSAC die Metallchloride bei 100° oder unterhalb dieser Temp. an und verwandelt sie unter Entw. von Cl und O in Chlorate; dagegen zerlegt sie nach WILLIAMSON u. KOLB die Metallchloride in der Kälte nicht und nach ersterem in der Hitze nur insoweit sie sich vorher in $HClO_3$ umwandelte. Vgl. Bildung, S. 120. Bei der Einw. von HOCl auf NaCl entsteht unter Chlorentw. $NaClO_3$ nach: $3HOCl + NaCl = NaClO_3 + 3HCl$, $3HOCl + 3HCl = 3H_2O + 3Cl_2$. FÖRSTER u. JORRE (*J. prakt. Chem.* **59**, (1899) 87). Nach F. v. TIESENHOLT (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 30; *Chem. Ztg.* **25**, (1901) 542) findet die umkehrbare Rk.: $NaCl + HOCl \rightleftarrows NaOH + Cl_2$ statt. Direkt nachweisbar soll die Rk. besonders bei $CaCl_2$ sein. Wasserfreies $CaCl_2$ (3 bis 4 g), in möglichst geringer Menge HOCl gelöst, gibt eine energische Chlorentw., sodann mit CO_2 eine starke Abscheidung von $CaCO_3$ und ohne CO_2 gekocht eine Abscheidung von $Ca(OH)_2$ unter starker alkalischer Rk.; nebenbei treten Chlorate auf. Diese Rk. führt v. TIESENHOLT zu einer neuen Hypothese der Chlorkalkbildung, welche er durch die Gleichung: $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$ ausdrückt. Die Unrichtigkeit dieser Anschauung wurde von H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 749) erwiesen. (Näheres s. bei Chlorkalk.) S. auch FÖRSTER (*J. prakt. Chem.* **63**, (1901) 165). Über die Hydrolyse von Hypochloriten s. auch DUYK (*Bull. de l'Assoc. belg. des chim.* **17**, 165; *C.-B.* **1903** II, 546). — (Vgl. auch bei Chlorsäure, S. 142.)

10. *Gegen andere Chloride.* — Die wss. Säure verwandelt $MnCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ unter Chlorentw. in die höchsten Oxyde und $CuCl_2$ in Kupferoxychlorid. BALARD. Sie wird durch AgCl zerlegt, ohne daß sich das AgCl verändert. PELOUZE. — Bei der Einw. der HOCl auf $CoCl_2$ stehen die Mengen des gebildeten höheren Kobaltoxyds in einer gewissen Abhängigkeit zu der vermehrten oder verminderten relativen Menge der zugesetzten HOCl, sowie auch des $CoCl_2$. Bei einer relativ großen Menge der Säure wird erst dann mehr Kobaltoxyd erzielt, wenn das Verhältnis der Mengen von $CoCl_2$ und HOCl gleich 2 : 3 ist. Bei relativ größerer Menge HOCl wird mehr MnO_2 erzielt, wenn das Verhältnis der Mengen von $MnCl_2$ und HOCl gleich 1 : 2 ist. E. u. B. KLIMENKO (*Ber.* **29**, (1896) 478).

11. *Gegen KJ.* — Bei Ggw. von HCl werden aus KJ durch jedes Mol. HOCl zwei Atome J frei, ohne HCl nur ein Atom Jod. E. u. B. KLIMENKO (*J. russ. phys. Ges.* [1] **27**, 249; *Ber.* **29**, 479; *J. B.* **1896**, 360). Nach SELIWANOFF (*J. russ. phys. Ges.* [1] **26**, (1895) 553; **27**, (1896) 249) scheidet HOCl aus KJ Jod ab unter B. von KOH; die Rk. zwischen J und KOH ist umkehrbar. S. auch LUNGE u. SCHÄPPI (*Dingl.* **237**, (1880) 63; *Chem. Ind.* **4**, (1881) 289). SCHÄPPI (*Dissert.*, *Zürich*, **1881**, 24). Nach LUNGE u. SCHÄPPI erfolgt die Rk. nach: $6HOCl + 12KJ = 6KCl + 6J_2 + 6KOH$, $6KOH + 6J_2 = 3J_2 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$. Die zweite Rk. erfolgt langsam und unvollständig. Bei Ggw. von HCl erfolgt die Rk.: $2KJ + HOCl + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$. Bei Ggw. von Cl reagiert dieses ohne Änderung der Acidität der Fl. nach: $2KJ + Cl_2 + HCl = 2KCl + J_2 + HCl$. (Setzt man der KJ-Lsg. eine bestimmte Menge n.HCl zu und titriert das ausgeschiedene J mit zehntel-$Na_2S_2O_3$, den Säureüberschuß mit Barytlösung, so läßt sich HOCl neben Cl bestimmen. LUNGE u. SCHÄPPI.)

12. *Gegen organische Verbindungen.* — HOCl zersetzt $H_2C_2O_4$, Cyan, HCN, Papier, Lackmus, Indigo und viele andere organische Verbb. Weißes

ungeleimtes Papier bewirkt Verpuffung des Gases. BALARD. Die wasserfreie Verb. bildet mit Essigsäureanhydrid Chloressigsäure. SCHÜTZENBERGER. In wss. Lsg. mit nicht gesättigten organischen Verbb. zusammengebracht, bildet sie durch Addition von 1 oder mehreren Mol. HOCl chlorhaltige Produkte.

V. *Konstitution.* — Gewöhnlich H-O-Cl. — VORLÄNDER (*Ber.* **34**, (1901) 1632) nimmt für die unterchlorige Säure die Formel H.O.Cl an. Dafür sprechen die schwachsauren Eigenschaften derselben, ihre Oxydierbarkeit zu sauerstoffreicheren Säuren, ihre große Zersetzlichkeit und besonders ihre Zerlegbarkeit in Cl und OH. Die Formel H.Cl:O kann nach ihm nicht in Betracht kommen. S. auch BARKER (*Am. Chemist* [2] **2**, 1; *J. B.* **1871**, 230).

VI. *Hypochlorite, Unterchlorigsaure Salze.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man bringt die wss. HOCl mit den Alkalien, dem MgO, dem $Zn(OH)_2$ oder dem $Cu(OH)_2$ zusammen und vermeidet dabei Erwärmung und Überschuß von Säure. Die Verb. erfolgt unter Wärmeentw., die, falls man nicht abkühlt, Zers. in Chlorid und Chlorat bewirkt. Die Lsgg. lassen sich bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum ohne Zers. eintrocknen, wenn sie überschüssiges Alkali enthalten. BALARD. — 1 Mol. K_2O, in W. gelöst und mit 2 Mol. Cl_2O gemischt, verliert im Vakuum über KOH bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. Cl_2O. GAY-LUSSAC. — Aus Karbonaten vermag die Säure nach WILLIAMSON unter keinen Umständen CO_2 auszutreiben, außer durch eigene Zers., nach BALARD zersetzt die wss. Säure die Karbonate unter Aufbrausen. S. bei Darst. von HOCl, S. 122. Nach LUNGE u. SCHÄPPI (a. a. O.) wird bei der Dest. von HOCl mit überschüssigem, gefälltem $CaCO_3$ CO_2 entwickelt.

2. Mit Chlorid gemischt erhält man die wss. Hypochlorite als sogenannte *Bleichsalze*, wenn man zu den in W. gel. Alkalien, Erdalkalien oder zu Magnesia bei niedriger Temp. nicht mehr als die äquivalente Menge Chlor treten läßt. S. bei Darst. von HOCl, S. 120. Zu hohe Temp. oder Überschuß von Chlor bewirken Zers. Hat man auf diese Weise Kalkmilch mit Cl gesättigt, so lassen sich durch Fällung mit Ammoniumkarbonat (s. Ammoniumhypochlorit), K_2CO_3 oder Na_2CO_3 die Bleichlaugen dieser Alkalien darstellen. — Die Lsgg. der Alkaliverbb., früher als direkte Verbb. von Cl mit den Alkalien betrachtet, wurden zuerst von BERZELIUS (1808, vgl. *Berzel. J. B.* **17**, 86) als Gemenge von Chlorid und den Salzen einer unter der Chlorsäure stehenden Säure des Chlors erkannt, nach BALARDS Entdeckung der unterchlorigen Säure gelten sie allgemein als Gemenge von Hypochlorit und Chlorid. Abweichende Ansichten von RAAB (*Repert.* **32**, 224), MILLON (*J. Pharm.* **25**, 595; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 291; *Berzel. J. B.* **20**, 62), MARTENS (*Ann. Chim. Phys.* **61**, (1836) 263); über die besonderen Verhältnisse des festen Chlorkalks s. bei diesem. — S. auch MACKENZIE (*Compt. rend.* **6**, (1838) 865; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 47); MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 48); OTTO (*N. Br. Arch.* **16**, 160).

Bei der Einw. von Cl auf k. NaOH mit bis ca. 10% NaOH entsteht NaOCl und NaCl und nur wenig $NaClO_3$. Bei steigender Konz. bis zu 27% NaOH entsteht $NaClO_3$ in steigender Menge. Doch selbst in den konzentriertesten Laugen ist das in Hypochlorit übergeführte Chlor fast $16^1/_2$ mal so groß als das im gebildeten Chlorat vorhandene. J. BHADURI (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1896) 385). — Über die Einw. von Cl auf Na_2CO_3-Lsgg. s. DUNSTAN u. RANSOM (*Pharm. J.* [3] **13**, 668; *J. B.* **1883**, 281).

3. *Elektrolytische Darstellung.* — Über die B. von Hypochlorit bei der Elektrolyse von Chloridlsgg. und die Darst. von elektrolytischen Bleichlaugen s. S. 142: 3. Die Elektrolyse von Chloridlösungen.

Nach V. ENGELHARDT (*Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle*, **1903**) läßt sich bei den Verfahren, welche man als „elelektrische Bleiche" im engeren Sinne bezeichnet, die Anwendung und Darstellung des Bleichmittels in mehrere Gruppen einteilen. 1. Die Elektrolyse wird in dem gleichen Gefäße durchgeführt, in welchem die Bleiche stattfinden soll. (Direkte elektrische Bleiche.) 2. Das Bleichmittel wird in einem von der Bleichvorrichtung getrennten elektrolytischen Apparat erzeugt. (Indirekte elektrische Bleiche.) Hier kann man wieder unterscheiden: a) Anion und Kation werden getrennt dem Elektrolyseur entnommen und getrennt, entweder gleichzeitig oder abwechselnd, der im Bleichgefäß befindlichen vegetabilischen Faser zugeführt. (Indirekte elektrische Bleiche ohne Hypohalogenitbildung.)

b) Anion und Kation werden getrennt dem Elektrolyseur entnommen und durch Vermischen derselben das eigentliche Bleichmittel hergestellt. (Indirekte Bleiche mit äußerer Hypohalogenitbildung.) c) Anion und Kation vereinigen sich im Elektrolyseur selbst zu dem unterhalogenisauren Salz. Diese Gruppe umfaßt die wichtigsten in die Praxis eingeführten Verfahren. (Indirekte elektrische Bleiche mit innerer Halogenitbildung.) ENGELHARDT (a. a. O.).

Versuche, mit Anwendung des elektrischen Stroms zu bleichen, reichen bis in den Anfang des vorigen Jahrhunderts zurück. Schon 1820 bleichte BRAND KALIKO (vgl. AHRENS *Handb. d. Elektrochemie* **1896**, S. 267) zwischen zwei Platinplatten. Das älteste wichtigere Patent auf ein direktes elektrisches Bleichverfahren ist das D. R.-P. 30790 (1883) von HERMITE. Der älteste, den Grundgedanken der heutigen Hypochloritdarst. enthaltende Vorschlag, dürfte in dem Engl. P. 13755 (1851) von WATTS enthalten sein. Der erste auf eine technische Anwendung der direkten Hypochloritbildung durch Elektrolyse hinzielende Vorschlag dürfte von LIDOFF u. TICHOMIROFF (*J. de la Société physiko-chimique* **1882**, 5) herrühren. ENGELHARDT (a. a. O.). Heute werden eine große Anzahl von Verfahren, wie z. B. die von KELLNER, OETTEL, HAAS u. STAHL, SCHOOP, SCHUCKERT, HERMITE, usw. in der Technik angewendet. Über die verschiedenen vorgeschlagenen und in der Technik angewendeten Verfahren vgl. besonders ENGELHARDT (a. a. O.) und die angegebene Literatur, S. 128 u. 142 ff. S. auch F. FOERSTER (*Chem. Ind.* **22**, (1899) 501, 534).

b) *Chemisches Verhalten.* 1. *Verhalten der wss. Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen.* — Die wss. Hypochlorite entwickeln im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam O. So verhalten sich nach BERTHOLLET u. MORIN die Salze des K und Ca. S. auch MACKENZIE (*Compt. rend.* **6**, (1838) 865; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 47). — Im Tageslicht und noch schneller im Sonnenlicht zersetzen sich die wss. Lsgg. der Alkalihypochlorite unter Entw. von O in Chlorid, Chlorit und Chlorat. Ganz oder teilweise mit HOCl gesättigte Kalilauge entwickelt beim Stehen in der Sonne um so reichlicher O, je alkalischer die Lsg. ist, die B. der chlorigen Säure beginnt schon nach einigen Tagen. RICHE (*Compt. rend.* **65**, 580; *J. B.* **1867**, 158). — Wss. Chlorkalklsg. in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, entwickelt besonders im Lichte allmählich O und hinterläßt nicht bleichendes $CaCl_2$. GROUVELLE. MORIN. Im direkten Sonnenlichte entsteht Calciumchlorit. GAY-LUSSAC (*Ann.* **39**, (1841) 124). S. auch FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] **28**, 370; *Compt. rend.* **65**, (1867) 648). Selbst nach 14tägigem Stehen im Sonnenlichte zeigte sich nur $^1/_{12}$ des aktiven Cl in Chlorat verwandelt, dabei bildete sich Chlorit. KOLB. — Die durch Übersättigen von Barytwasser mit Cl erhaltene Fl. färbt sich beim Stehen, besonders beim Erwärmen oder im Lichte unter Freiwerden von Cl wieder gelb, bleicht nach achttägigem Stehen im Sonnenlichte nicht mehr und enthält dann auf 6 Mol. $BaCl_2$ 6 Mol. $Ba(ClO_3)_2$. WILLIAMSON. — Beim Erhitzen der wss. Lsg. zersetzen sich die Alkalihypochlorite, meist unter Entw. von O, in Chlorid und Chlorat, um so leichter, je weniger das Alkali vorherrscht. Schon das Verdunsten im Vakuum bewirkt diese Zers., falls nicht das Alkali stark vorwaltet. BALARD. Erhitzt man die wss. Lsg. von KOCl längere Zeit auf 100°, so entwickelt sie bei 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure 13% des in der Säure enthaltenen O, bei 4 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure 36%; es wird, einzelne Ausnahmen abgerechnet, um so mehr O frei, je mehr das KOH vorwaltet; der Rückstand enthält KCl und $KClO_3$. Wie die reine verhält sich auch die KCl enthaltende Lsg. GAY-LUSSAC. — Die Lsg. des K-Salzes entwickelt beim Eindampfen etwas O und beim Übergang in den trockenen Zustand (auch im Vakuum) wenig Cl, doch ist wiederholtes Abdampfen nötig, um alles Hypochlorit zu zersetzen. SOUBEIRAN. Mit überschüssigem Alkali lassen sich Alkalihypochlorite selbst bei 50° zur Trockne verdampfen, ohne sich in Chlorid und Chlorat umzusetzen; der Rückstand wirkt noch stark bleichend. MARTENS. — Wss. Chlorkalklsg. entwickelt beim Kochen O, verliert ihre Bleichkraft und enthält jetzt $Ca(ClO_3)_2$ und $CaCl_2$. MORIN. Dabei bildet sich kein Chlorit. SCHLIEPER. Beim Einkochen bis zur Trockne entwickelt sich auch Chlor. SOUBEIRAN. Konz. Lsgg. entwickeln auch Cl beim Kochen. KOLB. S. auch SCHLIEPER (*Ann.* **100**, 171; *J. B.* **1856**, 302).

Überschüssige HOCl bewirkt bei gewöhnlicher Temp., unter Zerstörung der Bleichkraft, die Zersetzung der Hypochlorite in Chlorid und Chlorat. BALARD. Cl erzeugt unterchlorige Säure und setzt die vorhandene in Freiheit nach: $KOCl + 2Cl + H_2O = 2HOCl + KCl$. GAY-LUSSAC. Auch die Alkalihypochlorite werden durch HOCl unter Freiwerden von Cl und wenig O in Chlorid und Chlorat zersetzt, beim Erwärmen vollständig. GAY-LUSSAC. Wss. Alkalien, mit Cl übersättigt, geben bei der Dest. unterchlorige Säure; der Rückstand enthält Chlorid mit einer Spur von Chlorat. MARTENS.

Leitet man in kalte wss. Chlorkalklsg. Cl, so wird die Fl. sauer, ohne Gas zu entwickeln; nach dem Austreiben des überschüssigen Cl riecht sie nicht nach Cl, ist farblos, gibt beim Destillieren HOCl und hinterläßt Chlorid ohne Chlorat. Kolb.

Eingehende Untersuchungen über verschiedene Bleichflüssigkeiten wurden von G. Lunge u. L. Landolt (*Chem. Ind.* 8, (1885) 337) durchgeführt. (S. auch L. Landolt, *Inaugural-Dissertation, Zürich* **1885**.) Ein unter dem Namen „Chlorozon" in den Handel gekommenes Prod. bestand aus einer Auflösung von freier HOCl in einer NaCl-Lsg. Ferner wurden die Einwirkungsprodd. von Cl auf Magnesia, Zinkhydroxyd und Aluminumhydroxyd (in W. suspendiert) sowie die Veränderung dieser Bleichfl., sowie von Chlorkalklsg. beim Aufbewahren untersucht. Endlich wurde die Umwandlung von Chlorkalklsg. in Calciumchlorat, und zwar das Verhalten von Chlorkalklsg. beim Erhitzen für sich, das Erhitzen einer mit salzsäurefreiem Chlor gesättigten Chlorkalklsg., das Erhitzen einer Chlorkalklsg. unter fortwährendem Einleiten von Chlor und die Umwandlung von Chlorkalklsg. in Chlorat bei gewöhnlicher Temp. untersucht. Für die möglichst günstige Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat muß ein gewisser Chlorüberschuß vorhanden sein. Es genügt die durch die Rk. selbst entstehende Wärme zur Vollendung der Rk. Lunge u. Landolt. S. auch bei Chlorsäure, Chloraten und Elektrolyse der Chloridlsgg., S. 138 u. 141 ff.

Während die freie HOCl im allgemeinen leicht in HCl und O zerfällt, ist die Lsg. des NaOCl soweit beständig, daß sie beim Kochen keinen Sauerstoff entwickelt. Wird jedoch durch CO_2 die HOCl freigemacht, so gibt sie O ab. Eine Chlorkalklsg. mit $NaHCO_3$ versetzt liefert HOCl. Austen (*Am. Chem. J.* **11**, 80; *J. B.* **1889**, 356). (Vgl. bei Darst. von HOCl, S. 122.) — Lsgg. von HOCl, die einen Überschuß an NaOH enthalten, halten sich mehrere Tage unverändert. Dagegen zersetzen sich Lsgg. mit einem Überschusse an Säure so schnell, daß man die Zers. von Stunde zu Stunde verfolgen kann. J. Thomson (*J. prakt. Chem.* **59**, (1899) 404). — Um festzustellen, ob eine Zers. des Hypochlorits von dem Gehalte an NaCl abhängig ist, haben M. Muspratt u. E. Shrapnell-Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 574; **18**, 210, 332; *J. B.* **1898**, 574; **1899**, 585) Versuche durchgeführt: es ergab sich, daß die Beständigkeit der Lsgg. bei geringerer Konz., wo noch gar keine NaCl abgeschieden ist, am größten ist, daß dieselbe aber mit der NaCl-Abscheidung abnimmt. Aus einer Lsg. von 42.1% aktivem Cl, aus welcher 90% des ursprünglichen NaCl auskristallisiert waren, wurden bei Winterkälte Kristalle erhalten, welche dem quadratischen System angehörten und neben 39.9% NaOCl und 54.7% H_2O geringe Mengen $NaClO_3$, NaCl und NaOH enthielten. In einem anderen Falle wurden dünne Nadeln mit 37.6% NaOCl und 58.7% H_2O erhalten, entsprechend der Formel $NaOCl,6H_2O$. — Eine Sauerstoffentw. aus konz. Hypochloritlsgg. findet nur in Ggw. von Eisenverbb. statt, was an der roten Färbung der Lsg. beim Einleiten von Chlor infolge von B. von Natriumferrat erkannt wird. Musspratt u. Shrapnell-Smith. — Hypochloritlsgg., welche auf 2 Atome Chlor 2 Mol. NaOH enthalten, hatten schon nach einem Tage den größten Teil ihrer Wirksamkeit infolge B. von $NaClO_3$ verloren; die Beständigkeit nimmt bei $^1/_4$ Mol. überschüssigem NaOH erheblich zu. (Nach 6 Tagen noch beständig.) Lsgg., welche auf 2 Cl 3 Mol. NaOH enthalten, sind nach 23 Tagen noch intakt (bei 18°). C. Graebe (*Ber.* **35**, (1902) 2753).

Die Zers. der Hypochloritlsgg. durch das Licht nimmt mit der Brechbarkeit der Strahlen zu. Bei der Zers. von konz. Lsgg. erfolgt erst die Rk. nach: $3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$; bei zunehmendem Gehalt an $NaClO_3$ beginnt dann die Rk. nach: $2NaOCl = 2NaCl + O_2$. J. Bhaduri (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1896) 385). S. auch Koehler (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **44**, 833; *C.-B.* **1907** I, 527). (Vgl. oben.)

Die elektrolytisch hergestellten Hypochloritlsgg. (Bleichlaugen) haben vor den auf rein chemischem Wege hergestellten Bleichlaugen den Vorteil, daß sie kein freies Alkali enthalten, welches die Faser angreift. Ein Nachteil der elektrolytischen Laugen besteht darin, daß sie nur mit geringerem Hypo-

chloritgehalt dargestellt werden können. Die aus $CaCl_2$ hergestellten Bleichlaugen bleichen energischer als die aus Chlorkalk hergestellten. SCHOOP (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895) 209, 227; *J. B.* **1895**, 755). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die aus $CaCl_2$ elektrolytisch hergestellten Laugen freie HOCl enthalten. A. SIEVERTS (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899) 364, 374; *C.-B.* **1900** I, 393). S. auch LAMBERT (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 650; *J. B.* **1894**, 389). Über nähere Details bezüglich der elektrolytischen Bleichlaugen (und Chloratlaugen) vgl. bei Chlorat. S. auch V. ENGELHARDT (*Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle,* **1903**); E. ABEL (*Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil,* **1905**); E. ABEL (*Theorie der Hypochlorite,* **1904**); J. KERSHAW (übersetzt von HUTH), (*Die elektrolytische Chloratindustrie, Halle,* **1905**); F. FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig,* **1905**); LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie* **1896**, Bd. III); HÖLBLING (*Die Fabrikation der Bleichmaterialien, Berlin,* **1902**).

2. *Verhalten gegen Peroxyde und Ozon.* — Braunsteinpulver der kochenden Lsg. des Chlorkalks beigefügt, vermehrt die Menge des entwickelten O unter gleichzeitiger Rötung der Fl. durch $HMnO_4$. GAY-LUSSAC. MnO_2, $Fe(OH)_3$, CuO und andere Metalloxyde zu einer Chlorkalklsg. gesetzt, verursachen, ohne sich selbst zu verändern, eine reichliche Sauerstoffentw., MnO_2 wirkt selbst noch bei 4°. MITSCHERLICH (*Lehrb.*, 2. Aufl. **1843**, 2, 1. Abt., 143; *J. B.* **1865**, 119). Konz. wss. Chlorkalklsg. wird durch Spuren Kobaltperoxyd, weniger leicht durch Nickelperoxyd beim Erwärmen völlig in $CaCl_2$ und O zerlegt. FLEITMANN (*Ann.* **134**, 64; *J. B.* **1865**, 118). So wirken auch CuO und $Fe(OH)_3$, unwirksam sind Blei- und Wismutperoxyd; BaO_2 entwickelt die Hälfte des eigenen O, ohne die Chlorkalklsg. zu zersetzen. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **95**, 309; *J. B.* **1865**, 119). Die Oxyde von Co, Ni und Cu reduzieren schon nach 3 Tagen das gesamte aktive Cl der Hypochloritlsgg. der Alkalimetalle und des Calciums, Fe_2O_3 wirkt langsamer, Mn_2O_3 und PbO unbedeutend, ZnO gar nicht. Die Konz. der Hypochloritlsg. ist von keinem wesentlichen Einfluß. Im getrockneten Zustande wirken die Metalloxyde viel langsamer, als frisch gefällt; die regulinischen Metalle wirken analog den Oxyden. Cu darf man in der Technik nicht mit Bleichlaugen in Berührung bringen. Etwas weniger schädlich wirkt Fe, während Pb nur geringe und Zn gar keine Veränderung der Bleichlauge hervorruft. BLATTNER (*Bull. soc. chim. du Nord* **1862**, 58). Bleichlaugen aus DEACON-Chlor zersetzen sich bei Tempp. über 40° schnell, solche aus WELDON-Chlor nur dann, wenn man in einem Kupfergefäße arbeitet. GERLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 25). DEACON-Chlor enthält immer eine Spur Cu. LUNGE (*Sodaindustrie* **3**, (1896) 376). — Mit säurehaltigem H_2O_2 entwickelt Chlorkalk O. Nach G. LUNGE (*Ber.* **19**, (1886) 868) geben Hypochlorite, mit H_2O_2 gemischt, augenblicklich ihren aktiven Sauerstoff ab, ebenso wie das H_2O_2 selbst. Man erhält also genau die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen, welche die nicht im Überschusse befindliche der beiden aufeinander wirkenden Substanzen als aktiven Sauerstoff enthält. Man kann daher Chlorkalk und Hypochloritlsgg. durch überschüssiges H_2O_2 analysieren. — S. auch TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 1013); F. FOERSTER (*Chem. Ind.* **22**, (1899) 506) über die Einw. von H_2O_2 auf Hypochlorit und freie HOCl. — Vgl. auch Bd. I, 1, S. 5, 805. — Leitet man ozonisierte Luft in eine Lsg. von HOCl oder eines Hypochlorits, so entsteht $HClO_4$ bzw. Perchlorat. TH. FAIRLEY (*Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science,* S. 57; *J. B.* **1874**, 210).

3. *Oxydierende Wirkung auf verschiedene Elemente und Verbindungen.* — Die wss. Lsg. der Hypochlorite wirken unter Umwandlung in Chloride auf dieselbe Weise oxydierend wie die wss. HOCl. Sie verwandeln P oder phosphorige Säure in Phosphorsäure, S und SO_2 in H_2SO_4, J in HJO_3, NO unter rascher Absorption desselben in HNO_3, As, welches dabei blank bleibt, und As_2O_3 in Arsensäure, Eisen rasch in Fe_2O_3, Sn und Cu unter Entw. von etwas Cl und O in Oxychloride, Hg ebenfalls in rotes Oxychlorid (vgl. auch unter 2)).

Sie verwandeln die meisten niedrigeren Metalloxyde in die höchsten, die frisch gefällten Sulfide in Sulfate, dagegen das Ag unter Sauerstoffentw. langsam in AgCl. Auf Au und Pt wirken sie nicht ein. Balard. — Die chloridhaltigen Lsgg. verhalten sich ebenso. Sie verwandeln P, S, J und As in Säuren, und zwar bei Überschuß dieser oxydierbaren Körper ohne, sonst unter Entw. von Cl. Sie verwandeln Fe fast augenblicklich in ein rotes Pulver von chlorfreiem Fe_2O_3, Hg in graues pulvriges Oxyd, frei von Cl, Sulfide, wie PbS und BaS, in Sulfate. Sb, Zn, Sn, Cu verwandeln sich in wss. Chlorkalklsg. in Oxychloride, wobei Sn langsam, Cu schneller Sauerstoffgas entwickelt. Fein verteiltes Ag wird in wss. Chlorkalklsg. langsam zu AgCl mit einer Spur Ag_2O. Soubeiran. (Vgl. unter 2.)

Chlorkalklsg. gibt mit neutralem $MnSO_4$ einen braunschwarzen Nd. von Manganperoxydhydrat. Phillips. Setzt man zu einer Hypochlorit-Lsg. eine Lsg. von $MnCl_2$, so entwickelt sich unter Ausscheidung von hydratischem MnO_2 anfangs HOCl, nach einiger Zeit Cl. Leitet man nun durch die Lsg. einen kräftigen Luftstrom, so ist nach etwa einer Stunde der Chlorgeruch nicht mehr zu verspüren. H. Ditz u. Knöpfelmacher (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 1220). — Eine Lsg. von $KMnO_4$ wird nicht entfärbt. Fresenius. — Chlorkalklsg. gibt mit unzureichendem $Pb(NO_3)_2$ einen weißen Nd. von $PbCl_2$, der schnell gelb, dann braun wird, indem die Fl., welche $Ca(OCl)_2$ enthält, das $PbCl_2$ unter Chlorentw. in PbO_2 verwandelt. Balard. Bei überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ erfolgt dieselbe braune Färbung des anfangs weißen Nd. durch das in der Fl. enthaltene Bleihypochlorit; vom Nd. abfiltriert, trübt sie sich und setzt PbO_2 unter Freiwerden von Cl ab. Berzélius. S. auch R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 434).

Aus $HgNO_3$ fällt Chlorkalklsg. HgCl, welches sich schnell in rotes Oxychlorid verwandelt, wobei die überstehende Fl. ihre anfangs starke Bleichkraft verliert und reich an $HgCl_2$ wird. Balard. — Chlorkalklsg., so weit mit HNO_3 neutralisiert, daß sie noch nicht nach Cl riecht, gibt mit $AgNO_3$ einen weißen Nd. von AgCl. Das Filtrat verliert bald seine bedeutende Bleichkraft, wird sauer reagierend unter Fällung von AgCl und enthält $AgClO_3$ gelöst. Berzelius. Balard. Nicht mit HNO_3 neutralisierte Chlorkalklsg. gibt mit kleinen Mengen Silbersalz einen schwarzen Nd. von Silberperoxyd, die darüber stehende Fl., mit mehr Silbersalz gemischt, entwickelt plötzlich unter heftigem Aufbrausen O und verliert dabei ihre Bleichkraft. Berzelius. Die Chlorkalklsg. verwandelt Ag_2O in AgCl unter heftiger Entw. von O, welches teils vom Ag_2O, teils von der HOCl herrührt. Balard. — Bei Ggw. von freiem Alkali wird CS_2 durch Hypochlorite oxydiert nach: $8KOCl + CS_2 + 6KOH = 2K_2SO_4 + K_2CO_3 + 8KCl + 3H_2O$. Ritsema (*Pharmaceutisch Weekblad* **41**, 986; *C.-B.* **1904** II, 1495).

4. *Verhalten gegen organische Substanzen.* — Die Hypochlorite sowohl wie wss. Chlorkalklsg. zerstören organische Farbstoffe und Riechstoffe, sie bleichen und desinfizieren, rascher jedoch nur bei Zutritt einer Säure. Mit HOCl neutralisiertes Barytwasser bleicht Lackmus nicht, außer auf Zusatz von Säure. Williamson. Mit Lackmus gebläutes wss. KOH entfärbt sich beim Eintropfen von HOCl nicht eher, als bis $^9/_{10}$ des Alkalis neutralisiert sind; ist das KOH mit CO_2 verbunden, so bewirken die ersten Tropfen HOCl Entfärbung. Gay-Lussac. K_2CO_3, mit wenig Cl versetzt, bleicht Lackmus. Auch durch wss. Chlorkalk wird Lackmustinktur erst beim Einwirken des CO_2 gebleicht. — Eine gewisse Menge Cl entfärbt gleichviel schwefels. Indiglsg., man binde sie an W. oder an Alkalikarbonat, Welter, Soubeiran; aber die im letzteren Falle erhaltene Fl. zerstört etwa $^2/_5$ weniger von solchen Farbstoffen, die keine freie Säure enthalten, z. B. Lackmustinktur, als die wss., und nachheriger Zusatz von Säure zum Gemisch bewirkt keine weitere Entfärbung, während, wenn man vor dem Mischen der alkalihaltigen Bleichlauge mit dem Farbstoff Säure zusetzte, die Entfärbung so stark ist wie beim Chlorwasser. Soubeiran. — Phenolphtaleïn behält in einer alkalischen Lsg. von Hypochlorit so lange seine rote Farbe, als noch freies Alkali vorhanden ist. Wird dieses durch Zusatz von Säure neutralisiert, so

wird die Fl. durch gebildetes freies Cl entfärbt und die Färbung auch durch neuerlichen Zusatz von Alkali nicht mehr wiederhergestellt. (Methode zur Bestimmung von freiem Alkali in Hypochloritlsgg.) BLATTNER (*Bull. soc. chim. du Nord* **1**, (1891) 116). — Bläst man Luft durch faules Blut, dann durch wss. Chlorkalklsg., so fällt sie aus dieser $CaCO_3$ und verliert ihren Geruch; entzieht man aber der riechenden Luft das CO_2, so wird sie auch durch die Chlorkalklsg. nicht geruchlos. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* **33**, (1826) 271). — Die Hypochlorite machen Fließpapier mürbe unter Erhitzung, durch welche O und wenig CO_2 entwickelt, Chlorid und Chlorat erzeugt werden; bei größeren Mengen steigt die Temp. bis zur Entflammung des Papiers. BALARD.

Nach Betrachtungen von CROSS u. BEVAN (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 585; *J. B.* **1890**, 2886) über die chemischen Vorgänge beim Bleichen mit Hypochloriten ist die in einer erschöpften Chlorkalklsg. befindliche Menge $CaCl_2$ nicht entsprechend derjenigen des vorhanden gewesenen Hypochlorits, sondern kleiner; dagegen ist die Menge der freien Basen gewachsen. Daraus geht hervor, daß auch das Cl sich an dem Bleichprozeß direkt beteiligt, indem es die B. von Chlorsubstitutionsprodd. der nicht aus Cellulose bestehenden Bestandteile der Faser veranlaßt. S. auch LUNGE u. LANDOLT (a. a. O.). (Vgl. auch S. 65 bei Cl und bei NH_2Cl.)

5. *Verhalten gegen Säuren.* — Säuren, mit Einschluß des CO_2, zerlegen die Hypochlorite unter Austreibung von HOCl. BALARD. Bleibt die unterchlorige Säure in der Fl. gelöst, so erfolgt durch CO_2 nur teilweise Zers.; zur vollständigen Zers. ist Abdestillieren der unterchlorigen Säure und wiederholtes Einleiten von CO_2 nötig. GAY-LUSSAC. Aus mit wss. HOCl neutralisiertem Barytwasser fällt CO_2 das Ba vollständig, während freie HOCl in Lsg. bleibt. WILLIAMSON. CO_2, in wss. Chlorkalklsg. geleitet, fällt die Hälfte des Ca als $CaCO_3$ und bildet freie unterchlorige Säure. So wirkt das CO_2 der Luft auch auf festen Chlorkalk, wenn derselbe der Luft ausgesetzt, feucht und zu $CaCl_2$ wird, wobei HOCl entweicht. KOLB. Die Einw. von CO_2 auf festen Chlorkalk erfolgt in anderer Weise als auf Chlorkalklsg. Vgl. H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 106) und bei Chlorkalk. — Nach GAUTIER DE CLAUBRY entwickelt CO_2, durch wss. Chlorkalklsg. geleitet, Chlor und fällt $CaCO_3$, so daß neben saurem Calciumkarbonat nur wenig $CaCl_2$ gelöst bleibt. Nach MORIN entwickelt wss. Chlorkalklsg. an der Luft allmählich Cl und bedeckt sich mit einer Rinde von $CaCO_3$; zerstört man diese, so erfolgt nach einigen Wochen die Zers. in $CaCO_3$ und Cl vollständig; bleibt dagegen die Rinde, so zersetzt sich die Fl., wie in verschlossenen Gefäßen, langsam in chlorfreies Sauerstoffgas und $CaCl_2$. — Mit konz. Phosphorsäure liefert zur Trockne verdunstetes Hypochlorit HOCl mit etwas Cl, weil beim Verdunsten etwas Chlorid entstand. BALARD. — Die Alkalibleichlaugen mit ungenügender H_2SO_4 oder HNO_3 versetzt, entwickeln HOCl, mit HCl oder mit einer Mineralsäure, welche das Chlorid unter Auftreten von HCl zerlegt, entwickeln sie Chlor. GAY-LUSSAC. KOLB. — Schweflige Säure entwickelt aus wss. Chlorkalklsg. Cl und wird zu H_2SO_4 oxydiert; HNO_3 bildet eine Art Königswasser, Untersalpetersäure entwickelt Cl und wird zu HNO_3, Oxalsäure wird ebenfalls unter Chlorentw. zu CO_2 oxydiert. KOLB. Über das Verhalten von Chlorkalklsgg. gegen HCl s. SCHÄPPI (*Dissert., Zürich,* **1881**, S. 28). Über die Einw. von Säuren auf Chlorkalklsgg. vgl. auch bei Chlorkalk.

6. Über Einw. von Hypochlorit auf NH_3 und Ammoniumverbb. s. bei NCl_3, NH_2Cl, NH_4Cl und Ammoniumhypochlorit.

c) *Anwendung der Hypochlorite.* — Hypochlorite werden hauptsächlich zu Bleichzwecken verwendet. (Vgl. oben und S. 74 u. 125.) — Über die Anwendung der Hypochlorite als Desinfektionsmittel s. CLAYTON (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 320; *J. B.* **1897**, 480) vgl. S. 74 bei Cl, Anwendung, und bei Chlorkalk. S. auch R. SCHULTZ (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 833). — ENGELS (*C.-B. Bakteriol.* I, **32**, 495; *C.-B.* **1903** I, 260) verwendet Chlorkalklsg. zur Sterilisation von Trinkwasser. S. auch HETSCH (*v. Leuthold-Gedenkschrift,* **1906**, Bd. I; *C.-B.* **1906** I, 1671); KERSCHAW (*Electrochemical and Metallurgical Ind.* **4**, 133; *Ref. Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 800). Über die Anwendung der Hypochlorite zur Oxydation und Chlorierung organischer Verbb. s. VAUBEL (*Die physikalischen u. chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbb., Berlin* **1902**, Bd. **1**, S. 372). Vgl. auch CH. DREYFUSS u. THE CLAYTON ANILINE COMPANY LTD. (*Engl. P.* 13056 (1906); *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 235). Über die Anwendung von Hypochloriten als Reagens zur quantitativen Bestimmung von NH_3 und Amiden s. EFFRONT (*Ber.* **37**, (1904) 4290).

d) *Physiologische Wirkung der Hypochlorite.* — Die Hypochlorite schmecken ätzend und schrumpfend, verdicken den Speichel, erzeugen auf der Haut keine weißen Flecken und riechen in Berührung mit organischen Stoffen eigentümlich fade. — Nach

C. Binz (*Arch. exp. Pathol.* **34**, 185; *J. B.* **1894**, 384) lähmt NaOCl das Großhirn und das Atmungszentrum, gleich den Chloraten greift es Blut und Nieren an.

VII. *Analytisches.* a) *Bestimmung von freier Unterchloriger Säure neben freiem Chlor.* — Wolters (*Dingl.* **210**, (1873) 362); Richters u. Junker (*Dingl.* **211**, (1874) 31); Lunge u. Schäppi (*Chem. Ind.* **4**, (1881) 293); E. Klimenko (*Z. anal. Chem.* **42**, (1904) 718); s. auch Bhaduri (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 407).

b) *Untersuchung der Hypochlorite.* — (Bleichlaugen, Chlorkalk, elektrolytische Bleichlaugen.) — Über den *qualitativen Nachweis* von Hypochloriten s. die beim chemischen Verhalten von HOCl und der Hypochlorite angegebenen Rkk. — I. *Bestimmung des Hypochlorits* (aktives oder bleichendes Chlor) in Bleichlaugen und Chlorkalk. 1. *Maßanalytische Methoden.* α) Durch As_2O_3 in saurer Lsg. — Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* [2] **60**, (1835) 225; **26**, (1824) 162); s. auch Decroizilles (*J. des arts et manufact.* **1**, (1795); Denigès (*J. Pharm. Chim.* [5] **23**, (1891) 101). — β) *Durch Ferrosalze.* — Graham-Otto (Lunge, *Sodaindustrie*, **3**, (1895) 378); s. auch E. Bilz (*Arch. Pharm.* [2] **146**, (1871) 97; *J. B.* **1871**, 886); Wright (*Chem N.* **16**, (1867) 171); Wittstein u. Claude (*Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.* **4**, 555; *J. B.* **1855**, 788). — γ) *Jodometrisch.* — Bunsen (*Ann.* **86**, (1853) 265); R. Wagner (*Dingl.* **154**, (1859) 146); s. auch Cl. Winkler (*Dingl.* **198**, (1870) 143); R. Schultz (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 833). — δ) *Mit alkalischer Arsenitlösung.* — Penot (*Bull. Soc. Mulhouse* **1852**, Nr. 118; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 59); Mohr (Lunge, *Sodaindustrie* **3**, (1896) 381); s. auch Herreshoff (*Chem N.* **23**, 293; *J. B.* **1871**, 887); Lunge (*Chem. N.* **24**, 5; *J. B.* **1871**, 887); Ditz (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 10). — ε) *Sonstige Methoden.* — Nöllner (*Ann.* **95**, 113; *J. B.* **1855**, 788); F. Jean (*Compt. rend.* **80**, (1875) 673); Dreyfuss (*Bull soc. chim.* [2] **36**, (1881) 202); Lunge (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 7); Vanino (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 80); Baumann (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 450); J. Pontius (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 59); Wolowski (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 711); de Paepe (*Bull. Acad. Belg.* **17**, 92; *C.-B.* **1903** I, 1434). — S. auch Vanino (*Z. anal. Chem.* **41**; (1902) 539); Crace-Calvert (*Dingl.* **204**, 489; *J. B.* **1872**, 886); A. Vogel (*N. Repert. Pharm.* **22**, 577; *J. B.* **1873**, 912); Massey (*Chem. N.* **24**, 271; *J. B.* **1871**, 888); Gerland (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 329; *J. B.* **1891**, 2387); Smyth (*Chem. N.* **24**, 75; *J. B.* **1871**, 888); Graeger (*Dingl.* **202**, (1871) 162); Fordos u. Gélis (*Dingl.* **138**, 373; *J. B.* **1855**, 789; **1847—1848**, 950); E. Davy (*Phil. Mag.* [4] **21**, 214; *Wagners Jahresber.* **1862**, 238).

2. *Gasometrische Methoden.* α) *Mit* H_2O_2. — Lunge (*Ber.* **19**, (1886) 868; *Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 7); Vanino (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 80, 509). — β) *Mit Hydrazinsulfat.* — Roberto u. Roncali (*L'Industria chimica* **6**, 93; *C.-B.* **1904** I, 1294). — γ) *Mit Ammoniumsalzen.* — Schencke (*Vierteljahrschr. prakt. Pharm.* **5**, 243; *J. B.* **1856**, 733). S. auch Zenneck (*J. f. techn. u. ökonom. Chemie* **10**, (1830) 293, **13**, 273, **16**, 221); Henry u. Plisson (*Dingl.* **42**, (1831) 360); Erdmann (*J. f. techn. u. ökonom. Chemie* **13**, 273); Fr. Schulze (*Die gasvolumetrische Analyse, Rostock* **1863**, 35; *Wagners Jahresber.* **1864**, 183); R. Wagner (*Wagners Jahresber.* **1864**, 183).

II. *Bestimmung der Alkalität in Bleichlaugen* (des nichtchlorierten Kalks im Chlorkalk, ferner Bestimmung des freien und kohlensauren Alkalis (Kalks)). — Cross u. Bevan (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 585; *J. B.* **1890**, 2886); Blattner (*Bull. soc. chim. du Nord* **1**, (1891) 116; *Chem. Ztg.* **16**, (1892) 885); v. Huber (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 396); Jorre vgl. F. Foerster (*Chem. Ind.* **22**, (1899) 506). — III. *Bestimmung des Chlorids in Bleichlaugen und Chlorkalk.* — S. Lunge (*Sodaindustrie* **3**, (1896) 384). — IV. *Bestimmung des Chlorats in elektrolytischen Laugen und im Chlorkalk.* (Neben Hypochlorit und Chlorid.) 1. *Indirekte Methoden.* α) *Durch Bestimmung des nach erfolgter Reduktion vorhandener Gesamt-Chloridchlors und Subtraktion des direkt ermittelten Chlorid- und Hypochloritchlors.* — Pattinson (*J. Soc. Chem. Ind.* **1888**, 188); Norton (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 23; s. auch *Chem. N.* **66**, 115; *J. B.* **1892**, 2498); Opl (*Dingl.* **215**, (1875) 239); Bhaduri (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 385); Rasenack (Dammer's *Lexikon d. Verfälschungen* 423). — β) *Durch Bestimmung des Überschusses des Reduktionsmittels.* — Bhaduri (a. a. O.); Lunge (*Sodaindustrie* **3**, (1896) 385); Carnot (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 371; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 393; *J. B.* **1896**, 2076); Rosenbaum (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 80). — S. auch Foerster u. Jorre (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, (1899) 58); Wohlwill (*Z. Elektrochem.* **5**, (1897) 63), Mendelejeff (*Grundlagen d. Chemie*, S. 1018). — γ) *Durch Bestimmung des bei der Reduktion gebildeten Oxydationsproduktes (Jodometrisch).* — Fogh (*Dissertation, Jena* **1889**, 23); H. Ditz u. Knöpfelmacher (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 1195, 1217); H. Ditz (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 727). — S. auch Foerster u. Jorre (a. a. O.); Bhaduri (a. a. O.); Wohlwill (a. a. O.); Lunge (*Untersuchungsmethoden* **1**, (1899) 440); Winteler (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 33). — 2. *Direkte Methode.* — R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 434). — Kritische Literaturübersicht: H. Ditz u. H. Knöpfelmacher (a. a. O.); vgl. auch James u. Richey (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 467).

C. Chlorige Säure. $HClO_2$.

Der chlorigen Säure, $HClO_2$, würde das Oxyd Cl_2O_3 entsprechen. Dieses ist angeblich wiederholt dargestellt worden, erwies sich aber nach den Untersuchungen von Garzarolli-Thurnlackh (*Ber.* **12**, (1881) 28) ebenso wie das Euchlorin (Pebal 1875) als ein Gemenge von ClO_2 und Cl bzw. O. — Die im folgenden angegebenen Untersuchungen über das vermeintliche „Cl_2O_3" müssen daher mit einigen geringen Abweichungen für ClO_2 gelten. Durch Einwirkung des Gases auf W. entsteht eine Lsg., die $HClO_3$ neben $HClO_2$ enthält, entsprechend der Rk. $2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$. Die wss. Lsg. des vermeintlichen „Cl_2O_3" enthält demnach $HClO_2$, $HClO_3$ und Cl. Wird diese mit Basen neutralisiert, so enthält die Lsg. (neben Hypochlorit) Chlorit und Chlorat. — Das vermeintliche „Cl_2O_3" wurde nach einer der folgenden Methoden erhalten: 1. Durch partielle Reduktion der Chlorsäure. — a) $KClO_3$, welches man mit HNO_3 unter Zusatz eines reduzierenden, salpetrige Säure erzeugenden Körpers behandelt, entwickelt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen „Chlorigsäuregas"; dabei wird die salpetrige Säure wieder zu HNO_3 oxydiert. Millon. In gleicher Weise bewirken die B. von salpetriger Säure und infolge davon die von chloriger Säure in einem Gemenge von $KClO_3$ und HNO_3: Gehalt an KCl oder HCl, As_2O_3, Metalle, die niedrigen Oxyde der Metalle und viele organische Verbb., Millon, Rohrzucker, Schiel. — b) Auch ein HNO_3-freies Gemisch von $KClO_3$, As_2O_3 und H_2SO_4 entwickelt (falls man die H_2SO_4 mit dem gleichen Vol. W. verdünnt, leicht und gefahrlos, aber sehr stürmisch) „chlorige Säure". Brandau. — c) Ein Gemisch gleicher Gewichte H_2SO_4 und W. mit Benzol zusammengeschüttelt, entwickelt mit gepulvertem $KClO_3$ schon in der Kälte reichliche Mengen „chloriger Säure", sehr rasch bei 30° bis 40°. Auch ein Gemisch von Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$, mit verdünnter H_2SO_4 entwickelt mit $KClO_3$ bei gewöhnlicher Temp. reichliche Mengen „chloriger Säure", ohne von derselben viel zurückzuhalten. Carius. Dieselbe Reduktion zu „chloriger Säure" bewirkt Naphtalin in dem Gemenge von $KClO_3$, H_2SO_4 und Wasser. Th. Hermann (*Ann.* **151**, (1869) 63). — d) Weinsäure entwickelt aus $KClO_3$ „chlorige Säure" ohne Zusatz von HNO_3 oder H_2SO_4. De Vrij. — 2. Durch Zerlegung der Unterchlorsäure mit W. oder Basen wird „chlorige Säure" oder Chlorit erzeugt. Millon. S. unten. — 3. Wss. oder fester Chlorkalk, welche man dem Sonnenlichte aussetzt, bilden Calciumchlorit. (Vgl. Hypochlorite, S. 126.) — Zur Darst. wss. „chloriger" Säure leitet man entweder das Gas in W. oder man stellt zunächst fl. „chlorige Säure" dar und vermischt diese mit W. — S. auch de Vrij (*Ann.* **61**, 248; *J. B.* **1847** u. **1848**, 381).

Nach W. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [2] **39**, (Juni 1875) u. [2] **46**, (Juli 1878)) wird durch Einw. von Cl auf $AgClO_3$ ein Gas erhalten von der Zus. Cl_2O_3. S. auch J. Krutwig (*Ber.* **14**, (1881) 304). — Die bisher für „Chlorigsäureanhydrid" gehaltene gasförmige Verb., gleichgültig, ob dieselbe nach der Methode von Millon, Schiel, Carius, Brandau dargestellt wurde, ist nichts anderes als ein Gemenge von ClO_2 und freiem Cl. Das nach Spring hergestellte Gas hat zwar die Zus. Cl_2O_3, doch könnte auch ein Gemenge von $Cl_2O + 4ClO_2 = 3Cl_2O_3$ vorliegen. Die Annahme der Nichtexistenz des Cl_2O_3 stützt sich darauf, daß die Ausdehnung der Verb. durch Zers. in Cl und O beim Erhitzen sich zum Vol. des dabei entstandenen O wie 1 : 2 verhält, indem 2 Vol. ClO_2 nach der Zers. 3 Vol. ergeben, die 2 Vol. O enthalten. Dies entspricht der Zersetzungsgleichung $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$, nicht aber der Gleichung $2Cl_2O_3 = 2Cl_2 + 3O_2$. Garzarolli-Thurnlackh.

Für das vermeintliche „Cl_2O_3" wurden die nachfolgenden *Eigenschaften* angegeben: Im fl. Zustande dunkelrotbraune, sehr dünne Fl. von 1.33 bis 1.387 spez. Gew. bei 0°, welche sich selbst unter 0° rasch verflüchtigt und wenig über 0° siedet. Nur bei den letzten Anteilen steigt der Sdp. auf +8°. Brandau. — Als Gas tief grünlichgelb, von sehr stechendem Geruch, die Atmungsorgane angreifend. Millon. $D.^{9}$ 4.07, $D.^{13}$ 4.022. Brandau. — Die fl. Verb. zersetzt sich beim Aufbewahren, auch bei Lichtabschluß, zeigt dann einen höheren Sdp. und läßt beim Verdunsten $HClO_3$ zurück. Brandau. Die gasförmige Verb. zerfällt im Sonnenlichte in $HClO_4$, Cl und O; sie erleidet dieselbe Zers. langsamer im zerstreuten Lichte. Millon. — Die fl. Verb. explodiert schon bei Tempp. wenig über 0° ziemlich leicht. Brandau. Das Gas explodiert beim Erhitzen auf 57° mit mäßiger Heftigkeit und zerfällt in Cl und O. Millon. — Die wss. Säure zersetzt sich im Sonnenlichte in einigen Stunden, langsamer im zerstreuten Lichte in $HClO_3$, etwas Cl und O. Millon. Sie zerfällt beim Erwärmen auf etwa 50° teilweise in HCl und $HClO_3$; die erzeugte HCl wirkt dabei auf „chlorige Säure" unter B. von Cl. Brandau. — Die gasförmige Verb. explodiert in Berührung mit brenn-

baren Substanzen, wie S, Se, Te, P, As. MILLON. Die wss. Säure löst amorphen P augenblicklich. SCHIEL. Die gasförmige Verb. wird von J absorbiert, sie wirkt nicht auf Br, MILLON, auch die wss. Verb. wirkt in der Kälte nicht auf Br, KÄMMERER (*Pogg.* **138**, (1869) 404). Viele Metalle bleiben in dem Gase einige Stunden unverändert, Hg absorbiert es vollständig. MILLON. — Mit SO_2 bildet die wss. Säure HCl und H_2SO_4; mit HJ (oder KJ und Salzsäure) J und HCl. BRANDAU. Sie zersetzt sich mit salpetriger Säure zu HCl und HNO_3. BRANDAU. S. auch TOUSSAINT (*Ann.* **137**, (1866) 114). Sie fällt aus Manganosalzen MnO_2, aus Bleiacetat PbO_2, verwandelt $SnCl_2$ in $SnCl_4$ und Fe''- in Fe'''-Verbb. MILLON, wobei nach LENSSEN (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 165) vorübergehende hell amethystne Färbung auftritt. — Sie oxydiert As_2O_3 nicht. VAUTIER, CARON. — Die gasförmige Verb. verpufft mit organischen Substanzen, z. B. mit Glycerin, SCHIEL, die wss. Säure entfärbt Lackmus und bleicht Indigo auch bei Ggw. überschüssiger As_2O_3. MILLON. Sie wirkt leicht auf organische Verbb. CARIUS.

Leitet man „Chlorigsäuregas" in W. von 0°, so scheiden sich harzartige Körner oder Tropfen ab, welche beim Schütteln mit dem W. in eine gelbe Kristallmasse übergehen. Nach dem Pressen blättrig und seidenglänzend. Enthält bei verschiedener Darst. 50.07 und 67.43% W. Schmilzt nicht bei kurzem Erwärmen auf +10°, verflüchtigt sich langsam ohne Rückstand schon bei niedriger Temp. BRANDAU.

Wässerige chlorige Säure und Chlorite. — W. absorbiert bei gewöhnlicher Temp. 5 bis 6 Vol. „Chlorigsäuregas", MILLON. S. auch BRANDAU. Die wss. Lsg. ist grün, falls sie nur wenig „chlorige Säure" enthält; die gesättigte ist tief goldgelb, MILLON, tief gelbrot, dem wss. $K_2Cr_2O_7$ ähnlich. SCHIEL. Schon einige Blasen „Chlorigsäuregas" färben 1/2 Liter Wasser deutlich. MILLON. Die gesättigte Lsg. schmeckt ätzend und hinterläßt auf der Haut einen gelben Fleck. Die wss. Säure erzeugt in gesättigt feuchter Luft Nebel. — Über das Absorptionsspektrum von „chloriger Säure" s. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 465). (Vgl. auch bei ClO_2 und die obigen Angaben.)

Durch Einw. von überschüssigem Alkali (KOH oder NaOH) auf wss. ClO_2-Lsgg. stellte BRAY (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 575) Chloritlsgg. her. Das Ende der langsam verlaufenden Rk. $2ClO_2 + 2OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$ wurde an der Entfärbung der Lsg. erkannt. Sämtliche Lsgg. enthielten ClO_3-Ion und waren alkalisch. Sie waren sehr beständig; eine Lsg. änderte ihren Oxydationswert in sechs Monaten nicht merklich. Beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 erfolgt langsame Zers. unter Bildung von ClO_2. (Auftreten einer gelben Färbung, *qualitativer Nachweis für Chlorite.*) Diese Zers. wird durch Zusatz von Chlor- und Hyplochloritíon beschleunigt, durch einen kleinen Zusatz von As_2O_3 verzögert, so daß in letzterem Falle verd. angesäuerte Lsgg. mehr als eine Stunde farblos blieben. *Diese farblosen Lsgg. enthielten $HClO_2$, deren Existenzfähigkeit dadurch nachgewiesen wäre.* Da in diesen Lsgg. noch $HClO_3$ vorhanden war, welche wahrscheinlich mit $HClO_2$ langsam nach: $HClO_3 + HClO_2 = 2ClO_2 + H_2O$ reagiert, so ist es nicht ausgeschlossen, daß vollständig reine $HClO_2$-Lsgg. noch viel beständiger sein würden. Die $HClO_2$ ist ein sehr starkes Oxydationsmittel und zeigt ähnliche Wirkungen wie ClO_2, während ClO_2' (d. h. alkalische Chloritlsgg.) dagegen keine starken oxydierenden Wirkungen ausübt. BRAY. Bei der Reduktion von ClO_2 zu Cl' findet primäre B. von Chlorit statt. (Näheres s. bei ClO_2.) — Aus Versuchen über die B. von Chloriten durch Einw. von $NaHCO_3$-Lsg. auf mit wenig H_2SO_4 versetzte ClO_2-Lsg. folgt, daß die Geschwindigkeit der Rk. von der OH'-Konz. abhängig ist, indem sie viel langsamer verläuft als mit KOH. Das Chlorit ist in der Bikarbonat-CO_2-Lsg. sehr beständig. Da eine Lsg. von chloriger Säure im allgemeinen ziemlich unbeständig, eine ClO_2'-Ionlsg. dagegen monatelang unverändert bleibt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Chlorit in der Bikarbonat-Lsg. nur in der Form von ClO_2'-Ionen vorhanden ist. Demnach wäre die chlorige Säure eine viel stärkere Säure als eine Bikarbonat-CO_2-Lsg. und wahrscheinlich auch stärker als CO_2 selbst. Dies wurde auch direkt bestätigt, indem eine neutrale Chlorit-Chloratlsg. in drei Stunden praktisch keine Zers. erlitt. BRAY (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 217).

(Näheres über die Rk. zwischen NaOH und ClO_2 s. bei ClO_2.) — Chlorige Säure hat die Eigenschaft eines „Primäroxyds" [s. Skrabal (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 60)], indem bei ihrer Zers. eine höhere und eine niedrigere Stufe von Chlor entstehen, z. B. nach: $3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl$ und wahrscheinlich nach: $4HClO_2 = {}^1/_2Cl_2 + 3ClO_2 + 2H_2O$. Bray.

Die chlorige Säure ist einbasisch, sie bildet normale Salze, $MClO_2$, mit Alkalihydroxyden und $Ba(OH)_2$ auch rote saure Salze, welche aber nicht in festem Zustande erhalten werden. Die normalen Salze werden durch Vermischen chloriger Säure mit wss. Alkalien oder Erdalkalien und rasches Abdampfen, jedoch häufig gemengt mit Chlorat, die einiger schweren Metalle auch durch doppelte Umsetzung erhalten. Die Einw. der wss. Säure auf Alkalihydroxyde und $Ba(OH)_2$ ist eine sehr langsame, bei überschüssigem KOH hat sich erst nach einer Stunde ein Salz gebildet. Allerdings zeigt sich die Mischung sogleich entfärbt, aber $Pb(NO_3)_2$ fällt nicht Chlorit, sondern einen gelbweißen, bald in braunes Oxyd übergehenden Nd. Karbonate werden nicht zersetzt. Vgl. oben Bray. — Die normalen Salze der Alkalien und Erdalkalien sind farblos, zerfließlich oder doch sehr l., die des Pb und Ag sind gelb und kristallisierbar. Die Salze schmecken wie die wss. Säure und zerstören ebenfalls, auch nach Zusatz von As_2O_3, Pflanzenfarben (Unterschied von den Hypochloriten). Sie werden durch CO_2 und durch stärkere Säuren zersetzt, Millon, doch ist, infolge der leichten Zersetzbarkeit der chlorigen Säure, durch Zerlegung der Chlorite reine chlorige Säure nicht zu erhalten. Brandau. (Vgl. Bray.) Auch H_2SO_4, welche mit 10 T. W. verd. ist, zersetzt die Chlorite, während sie auf das übrigens ähnliche Gemenge von Chlorat und Chlorid nicht wirkt. Das neutrale Kaliumchlorit fällt aus $HgCl_2$ Oxyd, während chlorige Säure entweicht, aus Manganosalzen Peroxyd, aus Ferrosalzen Fe_2O_3. Es färbt die Cuprosalze grün. Millon. — Das Bleisalz wird durch H_2S zu schwarzem Sulfid, dann rasch zu weißem Sulfat. Millon. Es verpufft schon bei 100°. Schiel. Das Bleisalz und Silbersalz entflammen beim Zerreiben mit Schwefel Millon. Mit Schwefelsäure und A. oder Amylalkohol übergossen, bildet das Bleichlorit Essigäther oder Baldriansäureamyläther. Schiel. — Garzarolli-Thurnlackh u. v. Hayn (*Ann.* **209**, (1881) 203) haben einige Salze der chlorigen Säure, $KClO_2$, $AgClO_2$, $Pb(ClO_2)_2$, untersucht.

D. Chlordioxyd, Chlorperoxyd. ClO_2.

Chloroxyd, Unterchlorsäure, auch früher Chlorige Säure genannt.

I. *Bildung.* Bei der Zers. des $KClO_3$ durch H_2SO_4 oder $H_2C_2O_4$.

II. *Darstellung.* 1. *Aus $KClO_3$ und H_2SO_4.* — Man mischt allmählich zu 5 bis 20 g reinem, von W. und KCl freiem, fein gepulvertem $KClO_3$ unter Umrühren 100 g vorher in einer Kältemischung abgekühlte H_2SO_4, bringt die Mischung mit der Vorsicht, daß der Hals nicht beschmutzt werde, in einen Ballon und erwärmt anfangs auf 20°, allmählich auf 30 bis 40°. Das entweichende schwere Gas wird entweder in trockenen Flaschen aufgefangen, oder man leitet es in eine in der Kältemischung stehende Röhre, in welcher es sich verdichtet. Nur durch diese Verdichtung kann es vom beigemengten Cl und O befreit werden. Millon. Cohn wendet 10 g $KClO_3$ und 40 g konz. H_2SO_4 an und trägt das gepulverte $KClO_3$ allmählich in die abgekühlte H_2SO_4. Stadion schmilzt 1 Teil $KClO_3$ in einer Retorte und übergießt nach dem Erkalten mit 4 Teilen konz. H_2SO_4. Davy macht einen Teig von 2 g gepulvertem $KClO_3$ und wenig konz. H_2SO_4, Gay-Lussac von $KClO_3$ und H_2SO_4, welche mit $^1/_2$ Teil W. verd. ist. — Faraday (*Phil. Trans.* **1823**, 160 u. 189; *Kastn. Arch.* **1**, 97) und Niemann (*Br. Arch.* **36**, 175) nehmen, falls fl. Unterchlorsäure erhalten werden soll, die Operation in einem starken, zum Winkel gebogenen Glasrohr vor, dessen kürzerer Schenkel konz. H_2SO_4, der längere $KClO_3$ enthält; nach dem Zuschmelzen des letzteren läßt man die H_2SO_4 in den längeren Schenkel fließen und erwärmt ihn nach 24 Stunden bis auf 38°, während der kürzere Schenkel in einer Kältemischung auf −18° abgekühlt ist. Diese Darstellungsweise bleibt selbst bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln bedenklich.

Je reiner das $KClO_3$ ist, um so weniger Gefahr vor Explosion ist vorhanden, ein Gehalt des $KClO_3$ an W. und KCl vergrößert dieselbe. Auch vermeide man die Ggw. aller organischen Substanzen, daher das Gasentwicklungsrohr eingeschliffen werden muß, nicht mit Kork oder Kautschuk verschlossen werden darf. Das Abkühlen der H_2SO_4 ist bei einigermaßen erheblichen Mengen unerläßlich. Wird die Hitze zu stark, und trifft dieselbe das bereits entwickelte Gas, so erfolgt Explosion; auch das Licht, selbst das zerstreute Tageslicht, vergrößert die Explodierbarkeit des Gases. Bereitet man fl. ClO_2, so ist die Vorlage

jede Stunde zu wechseln, damit sich nicht zu viel der explodierbaren Fl. in ihr anhäuft. MILLON. COHN. Selbst bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln explodierten bei COHN wenige Tropfen der fl. Verb. mit großer Gewalt, zerschmetterten und zerstäubten sämtliche Gefäße des Apparates.

Zwecks Darst. einer wss. Lsg. von ClO_2 gab A. REYCHLER (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 659; *C.-B.* **1901** II, 390) in eine Kristallisierschale 220 g W. und in ein auf dem W. schwimmendes Schälchen 12 g $KClO_3$ und ein k. Gemisch von konz. H_2SO_4 (44 ccm) und 10 bis 11 ccm W., bedeckte die Schale mit einem Glas, welches Eis enthielt, und ließ einige Stunden stehen. Das sich entwickelnde ClO_2 wurde von dem W. absorbiert. — Über die Einw. von konz. H_2SO_4 auf $HClO_3$ s. auch OECHSLI (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 807).

2. *Aus $KClO_3$ und Oxalsäure.* — Man erwärmt ein inniges Gemenge von 2 Mol. reinem $KClO_3$ und 9 Mol. kristallisierter $H_2C_2O_4$ im Wasserbade auf etwa 70° und leitet das entweichende, CO_2 enthaltende Gas in Wasser. CALVERT u. DAVIES. Diese Methode bezeichnet COHN als leicht und gefahrlos. — Nach BRAY (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 575) verwendet man eine Mischung von 40 g $KClO_3$, 150 g $H_2C_2O_4,2H_2O$ und 20 ccm W., wodurch schon bei 60° eine größere Gleichmäßigkeit des Gasstromes erzielt wird. Dasselbe erreicht SCHACHERL (*Ann.* **206**, (1881) 68), indem er dem Gemenge von $KClO_3$ und Oxalsäure verd. H_2SO_4 (1:2 W.) zusetzt.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Lebhaft rote (bei Gaslicht rotbraune, dem Br gleichende, COHN) Flüssigkeit. MILLON. Nach FARADAY satt gelb, durchsichtig und sehr fl., nach NIEMANN grüngelb und von etwa 1.5 spec. Gew. Sdp. + 20° MILLON, + 9° L. PEBAL (*Ann.* **177**, (1875) 1), +9.9° bei 730.9 mm Druck. SCHACHERL (*Ann.* **206**, (1881) 68). Gesteht im Vakuum in einer Mischung von Ae. und Kohlendioxyd zu orangeroten, harten, spröden Kristallen, dem $K_2Cr_2O_7$ sehr ähnlich. Diese schmelzen bei —76°, wobei der fl. Teil auf den Kristallen schwimmt, erstarren auch bei —79° erst in Berührung mit Platindraht, und verdunsten, solange sie fest sind, so wenig, daß der über ihnen stehende Raum kaum gefärbt ist. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 257; *Berz. J. B.* **26**, 35). — Die fl. Verb. vergast beim Öffnen des Gefäßes mit großer Gewalt. FARADAY. Jeder Tropfen der Fl., außerhalb der Kältemischung mit der Luft in Berührung gebracht, vergast sogleich unter B. eines kristallinischen Anflugs. COHN. Der Dampf ist dunkel grüngelb, riecht erstickend, an salpetrige Säure erinnernd, bei großer Verdünnung gewürzhaft. MILLON. — Nach BRAY ein schweres Gas von intensiv gelber Farbe und einem scharfen, durchdringenden Geruch. Sehr verdd. Lsgg. besitzen einen nicht unangenehmen, dem Ozon ähnlichen Geruch. — D. des Gases (Luft = 1) 2.330, PEBAL; $D.^{11}$ 2.3894, SCHACHERL. — Die gasförmige Verbindung zeigt deutliche Absorptionslinien nur in blau und violett, welche Farben im fl. Zustande von ClO_2 vollständig absorbiert werden. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 137). Nach LIVEING u. DEWAR (*Chem. N.* **47**, 121; *J. B.* **1883**, 246) gibt das ClO_2 neun abschattierte Banden zwischen M und S; jenseits davon sind andere schwach angedeutet. Im äußersten Ultraviolett erscheint das Gas vollkommen durchsichtig. S. auch W. A. MILLER (*Phil. Mag.* [3] **27**, (1845) 81).

IV. *Zusammensetzung.* — H. DAVY, GAY-LUSSAC und SOUBEIRAN nahmen die Formel Cl_2O_4 an, während STADION die Formel Cl_2O_3 angenommen hatte. CALVERT u. DAVIES bestimmten das Atomverhältnis zwischen Chlor und Sauerstoff in dem nach 2), COHN in dem nach 1) und 2) dargestellten Gase, und zwar letzterer im Mittel wie 2 : 4.030. — MILLON faßt den Körper als eine Verb. der Anhydride von $HClO_2$ und $HClO_4$ auf: $4Cl_2O_4 = 3Cl_2O_3 + Cl_2O_7$. — L. PEBAL (*Ann.* **177**, (1875) 1) fand die Angaben von DAVY und GAY-LUSSAC über die Zusammensetzung bestätigt und das Mol.-Gew. = 67.29, entsprechend der Mol.-Formel ClO_2. Nach G. SCHACHERL (*Ann.* **206**, (1881) 68) ergab sich die Bestätigung der Formel ClO_2 durch Bestimmung der Dichten: $D.^{11}$ = 2.3894, entsprechend dem Mol.-Gew. 68.0 für H = 2 (ber. 67.29), nach BRAY auch durch Bestimmung des Mol.-Gew. in Lsgg. von W. und CCl_4. — Über die Konstitution der Verb. s. auch BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, S. 261).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Licht, Elektrizität, beim Erhitzen.* — Das ClO_2-Gas bleibt im Dunkeln unverändert, im Sonnenlichte zerfällt es allmählich in seine Bestandteile; rasches Erhitzen auf 100°, der elektrische Funke, selbst Schütteln mit Hg bewirkt einen augenblicklichen, mit starker Verpuffung und Lichtentwicklung und oft mit Zerschmetterung der Gefäße verbundenen Zerfall. Dabei geben 2 Vol. der gasförmigen Verbindung 1 Vol. Cl und 2 Vol. Sauerstoffgas. — Die Verb. zersetzt sich im Sonnenlichte und langsamer im zerstreuten Lichte wie „chlorige Säure", in $HClO_4$, Cl und O. Ihr Dampf verpufft beim Erwärmen auf 60 bis 63°, auch sehr rasches Verdampfen kann Explosion veranlassen. Millon. — Wird die Berührung mit organischen Substanzen, wie Kautschuk, Kork, vermieden, dann ist ClO_2 ohne Explosion destillierbar. G. Schacherl (*Ann.* **206**, (1881) 68). — Die wss. Lsg. der Verb. zersetzt sich nach Stadion nicht im Dunkeln, dagegen im Sonnenlichte in einigen Stunden und langsamer im zerstreuten Lichte in Chlorsäure unter Entw. von etwas Cl und O. Stadion. Millon. Schon im Dunkeln entstehen Chlorsäure und „chlorige Säure". Cohn. Bei der Zers. wss. Lsgg. von ClO_2 im Sonnenlicht im offenen Gefäß entstehen neben $HClO_3$ kleine Mengen von $HClO_4$ und sehr wenig HCl nach: $3ClO_2 + H_2O = 2HClO_3 + O + Cl$. In geschlossenen Röhren erfolgt die Rk. im wesentlichen nach: $18ClO_2 + 9H_2O = 13HClO_3 + 6O + 5HCl$. $HClO_4$ bildet sich auf Kosten der $HClO_3$ und des Sauerstoffs in der Weise, daß für jedes Mol. $HClO_4$ ein Mol. $HClO_3$ und ein At. O weniger gebildet werden. A. Popper (*Ann.* **227**, (1885) 661). Die wss. Verb. zeigt im Kreise der Volta'schen Säule anfangs kaum Gasentw. nach einigen Stunden entwickelt sie an der Anode wenig O- und Cl-Gas, an der Kathode H, dessen Volum mehr als das Doppelte des O beträgt. Nach einiger Zeit ist die Lsg. entfärbt und in wss. $HClO_4$ verwandelt. Stadion.

2. *Gegen H.* — 3 Vol. ClO_2-Gas mit 8 Vol. H-Gas gemengt, detonieren durch den elektrischen Funken oder beim Einführen von Platinschwamm, Blundell (*Pogg.* **2**, (1864) 216) zu W. und Chlorwasserstoffsäure. Stadion.

3. *Gegen P, S und S-Verbindungen.* — P veranlaßt bei gewöhnlicher Temp. heftige Verpuffung des Gases. Stadion. Davy. So wirkt auch Schwefel Stadion. — Die wss. Lsg. der Verb. bildet mit Schwefeldioxyd auf 2 Mol. HCl 5 Mol. H_2SO_4. Calvert u. Davies. — Konz. H_2SO_4 zersetzt ClO_2 in $HClO_4$, welche gelöst bleibt, und in „chlorige Säure", welche zum Teil als solche, zum Teil zu Cl und O zerlegt, entweicht. Millon.

4. *Gegen Br, J, KJ.* — Br wirkt nicht auf die gasförmige oder wss. Lsg. der Verb., auch J verändert die trockene Verb. nicht, die wss. Lsg. kaum. Kämmerer (*Pogg.* **138**, (1869) 404). — Aus saurer Lsg. von KJ scheidet die wss. Lsg. der Verb. J ab nach: $2ClO_2 + 10HJ = 2HCl + 4H_2O + 10J$. Cohn. — Die Rk. zwischen ClO_2 und J' in schwefelsaurer Lsg. erfolgt nach: $ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$. In neutraler Jodionlsg. erfolgt momentan Rk. nach: $3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J$. In bikarbonatkohlensaurer Lsg. erfolgt die Rk. nach: $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$, wobei mehr als 80% des ursprünglichen ClO_2 in ClO_2' umgesetzt werden. Bray (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 575, 731).

5. *Gegen NH_3, KOH, $KHCO_3$, Na_2O_2.* — Mit NH_3 zersetzt sich das Gas bei gewöhnlicher Temp. Stadion. — ClO_2 bildet mit den Basen keine eigentümlichen Salze, sondern zerfällt in ein Gemenge von gleichen Mol. Chlorat und Chlorit. Millon. Stadion u. Davy erhielten Chlorat und Chlorid, wohl durch Zers. des Chlorits gebildet, Martens (*Ann. Chim. Phys.* **61**, 293; *J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 264) machte auf die Bleichkraft des entstehenden Salzes und seine Verschiedenheiten von einem Gemenge von Chlorat und Chlorid aufmerksam, hielt es aber für ein „unterchlors. Salz".

— Wird das feste Hydrat des ClO_2 oder die konz. wss. Lsg. der Verb. (vgl. unten VI. u. VII., S. 137 u. 139) mit konz. Kalilauge vermischt, so erwärmt es sich, bei größeren Mengen bis zur Explosion. Die fl. Verb. verpufft sogleich beim Eintragen von festem KOH. Verd. Kalilauge wirkt sehr langsam und bildet, auch wenn sie stark abgekühlt ist, Chlorat und Chlorit und kein „unterchlorsaures Salz". MILLON. — Nach REYCHLER (*Bull. soc. chim* [3] **25**, (1901) 663) ist die Rk. zwischen ClO_2 und KOH (bei äquimolekularen Mengen) keine momentan verlaufende: Es findet eine Nebenreaktion statt, indem ClO_2 immer etwas freies Cl enthält und sich während der Einw. etwas zersetzt nach: $2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$. daneben nach: $Cl_2 + 2KOH = KCl + KOCl + H_2O$; $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$. Mit überschüssigem KOH verläuft die Rk. schneller, mit $KHCO_3$ äußerst langsam. ClO_2 und Na_2O_2 reagieren augenblicklich aufeinander nach: $2Cl_2O_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$. — Über die Einw. von ClO_2 auf $NaHCO_3$ s. BRAY (vgl. Chlorige Säure, S. 133).

6. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — BRAY hat die Rk. zwischen ClO_2 und NO_2', die Rk. mit $FeSO_4$-Lsg. bei gewöhnlicher Temp., die Rk. zwischen ClO_2 und Natriumarsenit untersucht. Er findet eine Analogie zwischen ClO_2 und den Halogenen (besonders Cl, Br). Bei der Reduktion von ClO_2 zu Cl' findet eine primäre B. von Chlorit statt; die Isolierung dieser Zwischenstufe gelang bei den Rkk. mit J', NO_2' und Zn, während ihr Auftreten bei der Rk. mit $FeSO_4$ und Na_3AsO_3 sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

7. *Gegen Hg.* — Das Gas wird von Hg langsam absorbiert unter B. von $HgCl_2$ und $HgClO_3$. STADION.

8. *Gegen $KMnO_4$.* — $KMnO_4$ wird durch ClO_2 unter B. von $HClO_3$ reduziert nach: $3ClO_2 + KMnO_4 + H_2O = MnO_2 + KClO_3 + 2HClO_3$. FÜRST (*Ann.* **206**, (1881) 75).

9. *Explosion bei Gegenwart von CO und O.* — Ein scharf getrocknetes Gemenge von ClO_2 und CO wird durch den elektrischen Funken in einer Glasröhre zur Explosion gebracht, wobei nur eine unvollständige Verbrennung stattfindet. DIXON u. RUSSEL (*J. Chem. Soc.* **70**, (1897) 605). — Die Explosionsgeschwindigkeit eines Gasgemisches aus 53.5% ClO_2 und 46.5% O ergab sich zu 1065 m pro Sek. und bei einem solchen aus 64.0% ClO_2 und 36% O zu 1126 m pro Sek. In letzterem Falle wurde in der Röhre ein Druck von 31 Atm. erzeugt. DIXON u. HARKER (*J. Chem. Soc.* **69**, 789; *J. B.* **1896**, 352). S. auch DIXON (*Ber.* **38**, (1905) 2419).

10. *Gegen organische Substanzen.* — Das Gas verpufft leicht in Berührung mit organischen Substanzen; die wss. Verb. entfärbt Indigolsg. auch bei Ggw. überschüssiger arseniger Säure. MILLON. Das Gas verändert trockenes Lackmuspapier nicht und zerstört die Farbe des feuchten, ohne es zuvor zu röten, STADION, DAVY; es rötet feuchtes Lackmuspapier und bleicht es dann. BERZELIUS. — Über die Wirkung des ClO_2 bei der Sterilisation des Trinkwassers nach dem BERGÉ'schen Verfahren s. REYCHLER (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 665).

11. *ClO_2 und H_2SO_4.* — Leitet man ClO_2-Gas in auf —18° abgekühlte konz. H_2SO_4, so löst diese etwa 20 Vol. Gas auf und färbt sich gelb; überschüssiges ClO_2 verflüssigt sich und schwimmt auf dieser Lsg. — Die gelb gefärbte Lsg. färbt sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung rot und entwickelt zwischen 10 und 15° die Zersetzungsprodd. der „chlorigen Säure", während mit der H_2SO_4 $HClO_4$ zurückbleibt. MILLON.

VI. *Chlordioxydhydrat.* — W. von 4° löst etwa sein 20faches Vol. von gasförmigem ClO_2 auf; bei niedrigerer Temp. erstarrt die Lsg. unter B. eines gelben Hydrats, welches beim Schmelzen viel Gas verliert. MILLON. — BRAY hat ein *Chlordioxydhydrat* dargestellt durch Eingießen von fl. ClO_2 in W. bei 0°. Dem-

selben kommt die Formel $ClO_2,8H_2O(\pm 1H_2O)$ mit großer Wahrscheinlichkeit zu. (Es gelang auch, eine gelblich gefärbte kristallinische Verb. von ClO_2 mit CCl_4 herzustellen.) Von dem Hydrat wurde die Löslichkeit, sein kyrohydratischer Punkt und sein Umwandlungspunkt bestimmt.

VII. *Wässeriges ClO_2.* — Die fl. Verb. sinkt im W. unter und löst sich unter lebhafter Gasentw., die sich bis zur Explosion steigern kann. Cohn. (Vgl. auch S. 135 bei Darstellung.) Die so erhaltene Lsg. ist hochgelb, Stadion, tief orangegelb, Cohn, sie schmeckt herbe, ätzend und nicht sauer, fällt $AgNO_3$ erst in dem Verhältnis, wie sie sich zersetzt und verhält sich gegen Lackmus wie das Gas. Stadion. Sie entwickelt beim Erhitzen im Dunkeln das Gas, ohne im W. eine Säure zurückzulassen, Soubeiran, nach Cohn hinterbleibt stets etwas Chlorsäure. Vgl. auch das chemische Verhalten unter V) und unten bei Chlorsäure unter II, 1). — S. auch Bray (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 221) über die Zers. von ClO_2-Lsgg., den Einfluß der Reaktionsprodd. auf die Zersetzungsgeschwindigkeit, den Einfluß von Pt, $CuSO_4$ und der Temp. Das oft angenommene hydrolytische Gleichgewicht $2ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HClO_2$ hat nicht die vermutete Bedeutung. — Die Zers. im Lichte s. oben.

E. Chlorsäure. $HClO_3$.

Weder im wasserfreien Zustande, noch als Hydrat, sondern nur als wss. Säure und in Form von Salzen bekannt.

I. *Vorkommen.* — Findet sich in Form ihrer Salze im Chilesalpeter vor. — Beckurts (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 333; *J. B.* **1886**, 2052) fand in sieben Sorten von KNO_3 und $NaNO_3$ geringe Mengen von Chloraten. — S. auch Märcker (*Landw. Vers.-Stat.* **51**, 39; *C.-B.* **1898** II, 935), Grimbert (*J. Pharm. Chim.* [6] **23**, 98; *C.-B.* **1906** I, 793).

II. *Bildung.* — 1. Als wss. Chlorsäure bei der Zers. der wss. „chlorigen Säure", des ClO_2 im Lichte, Millon, Stadion; nach Cohn auch bei der freiwillig eintretenden Zers. des wss. ClO_2 im Dunkeln. Setzt man wss. ClO_2 dem Sonnenlichte aus, bis die Fl. entfärbt ist, und verjagt das freie Cl durch Erwärmen an der Luft, so bleibt wss. Chlorsäure zurück. Stadion. Gmelin.

2. Bei der Einw. von $KMnO_4$ auf ClO_2. Fürst (*Ann.* **206**, (1881) 75). (Vgl. S. 137 bei ClO_2).

3. Als Chlorat, neben Chlorit, bei der Zers. des ClO_2 durch wss. Alkalien und Erdalkalien. Millon. (Vgl. S. 136 unter 5.)

4. Als Chlorat beim Zusammenbringen von Cl mit wss. Alkalien oder Erdalkalien, und zwar stets aus dem zu Anfang sich bildenden Hypochlorit, indem dieses, besonders bei Einw. von Licht und Wärme und bei Überschuß an Cl in Chlorid und Chlorat zerfällt. Die frühere Ansicht von Berthollet, Robiquet u. a., daß bei größerer Verdünnung besonders „Chloralkali" (d. h. Chlorid und Hypochlorit) entstehe, bei größerer Konzentration, bei welcher das Chlorat kristallisiert, vorzugsweise dieses, hat sich nicht bestätigt, auch bei großer Verdünnung entsteht nach Gay-Lussac unter Einw. von Wärme und überschüssigem Cl Chlorat. — Vgl. S. 141.

5. Als Chlorat bei der Elektrolyse von Chloridlsgg. — Vgl. S. 142.

6. Als $AgClO_3$ bei der Einw. von Cl auf wss. AgFl, wobei O frei wird, nach: $6AgFl + 3H_2O + 6Cl = AgClO_3 + 5AgCl + 6HFl$. Gore (*Chem. N.* **23**, 13; *C.-B.* **1871**, 277).

7. Bei achtstündigem Erwärmen von HJO_3 mit AgCl und überschüssigem NH_3 wird neben AgJ etwas Ammoniumchlorat gebildet. Kämmerer.

III. *Darstellung der wässerigen Säure.* — 1. Aus ClO_2 nach II, 1), STADION.

2. Durch Zers. von Chloraten, und zwar entweder von $Ba(ClO_3)_2$ mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4, GAY-LUSSAC, oder von $KClO_3$ mit H_2SiFl_6. BERZELIUS. — Eine zur Darst. von Chloraten anwendbare wss. Lsg. von $HClO_3$ erhält man durch Zerlegung von $NaClO_3$ mit $H_2C_2O_4$, BÖTTGER (*Ann.* **57**, (1846) 138) oder durch Zerlegung von $KClO_3$ mit H_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ und Abscheidung des gebildeten Alauns mit Alkohol. BRANDAU (*Ann.* **151**, 361; *J. B.* **1869**, 254).

SERULLAS mischt die heiße wss. Lsg. des $KClO_3$ mit überschüssiger H_2SiFl_6, filtriert die saure Fl. nach dem Erkalten vom K_2SiFl_6 ab, dampft sie unter 30° ab und filtriert nach zwei Tagen durch Glasstaub. Oder man läßt die saure Fl. mit fein verteiltem SiO_2 gemengt unter 30° an der Luft oder im Vakuum neben konz. H_2SO_4 und KOH verdunsten, solange sie konzentrierter wird, wobei sich die überschüssige HFl als $SiFl_4$ verflüchtigt, und gießt die $HClO_3$ von dem überschüssigen SiO_2 ab. BERZELIUS. S. auch ROSCOES Darst. der $HClO_4$. — Nach V. BERNARD (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, 81; *C.-B.* **1906** I, 1220) löst man 800 g $Ba(ClO_3)_2$ in 1700 ccm w. destilliertem W., filtriert die Lsg., fügt nach dem Erkalten 343 g reine H_2SO_4 (66° Bé) unter Kühlung in kleinen Anteilen hinzu (um die B. von $HClO_4$ zu vermeiden), und filtriert. Man erhält eine nahezu farblose Lsg. von $HClO_3$ ($D.^{20}$ 1.11) mit nur geringen Mengen H_2SO_4.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Die wss. $HClO_3$ ist nach GAY-LUSSAC, VAUQUELIN, BERZELIUS farblos; die konz. ist nach SERULLAS gelblich. Auch die konz. Säure ist nicht ölartig, Die konz. Säure riecht, besonders beim Erwärmen, stechend, der Salpetersäure ähnlich, VAUQUELIN, SERULLAS; die verd. kalte ist geruchlos. GAY-LUSSAC. Sie schmeckt sehr sauer und zusammenziehend. VAUQUELIN.

Molekulare Leitungsfähigkeit (m) von $HClO_3$-Lsgg. in v Litern W. nach OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 433):

v	2	4	8	16	32	64
m	77.9	80.2	82.3	84.0	85.3	86.4
v	128	256	512	1024	2048	4096
m	87.9	88.7	88.7	88.6	87.3	85.7

Das Maximum von m ist 88.7. — $HClO_3$, $HClO_4$, HNO_3 stehen sich hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit sehr nahe. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, 300; *J. B.* **1885**, 247). S. auch OSTWALD (*Z physik. Chem.* **1**, (1887) 74, 97). — Die *Inversionskonstante* der $HClO_3$ (für Rohrzucker) (HCl = 100) wurde gefunden zu 103.5, 101.8, 97.2. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 385). — Die *Geschwindigkeit des ClO_3-Ions* ist nach NERNST (*Z. physik. Chem.* **2**, 948; *J. B.* **1888**, 224) bei 25° 587 $\times$ 10^{-8}, bei 0° 322 $\times$ 10^{-8}. — Über die *innere Reibung* wss. Lsgg. von $HClO_3$ s. REYHER (*Z. physik. Chem.* **2**, 744; *J. B.* **1888**, 225).

Die *Bildungswärme* der $HClO_3$ in wss. Lsg. aus Cl und O, $(Cl_2,O_5,aq) = -20480$ cal. Die Bildungswärme für das Hydrat in wss. Lsg. $(Cl,O_3,H,aq) = 23940$ cal. Die *Neutralisationswärme* $(KOHaq, HClO_3aq) = +13760$ cal. Bei der Einw. von 3 Mol. Chlor auf KOH-Lsg. beträgt die Wärmetönung, wenn sich $KClO_3$ bildet, 97945 cal., wenn sich KOCl bildet, 73855 cal. Die Differenz der beiden Werte (24090 cal.) drückt diejenige Wärmemenge aus, welche frei wird, wenn die durch die letztere Rk. entstandene Fl., deren Zus. 3KCl + 3KOCl ist, sich in $5KCl + KClO_3$ umsetzt. Die Wärmetönungen der beiden Rkk. verhalten sich wie 4:3. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* Bd. II, 137—145; *J. prakt. Chem.* [2] **11**, 133; *J. B.* **1875**, 76). Vgl. auch FAVRE (*J. Pharm. Chim.* **24**, (1853) 316), BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, 377; *J. B.* **1877**, 107). Die Bildungswärme des Anions ClO_3' beträgt +23.4 Kal. OSTWALD (*Grundriß der allgemeinen Chemie* **1899**, 281).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen.* — Die wss. Säure läßt sich im Vakuum ohne Zersetzung konzentrieren, bis sie die Konz. $HClO_3,7H_2O$ mit 40.10% Chlorsäure und 1.282 spez. Gew. bei 14.2° erreicht hat. Bei weiterem Abdampfen im Vakuum neben konz. H_2SO_4 zersetzt sich diese Säure allmählich unter Entw. eines grünen Gases, ohne dabei Perchlorsäure zu bilden; wenn die Konz. bis zur B. der wasserhaltigen Säure $2HClO_3,9H_2O$ mit 51.86% $HClO_3$ vor-

geschritten ist, tritt plötzlich stürmische Gasentwicklung ein. Die beiden verd. Säuren von der angegebenen Konz. werden bei -20^0 zähe, ohne zu gestehen oder W. auskristallisieren zu lassen. Kämmerer. — Die wss. Säure zersetzt sich nicht im Lichte. Gay-Lussac. Dasselbe findet auch Pedler (*J. Chem. Soc.* **57**, 613; *J. B.* **1890**, 445), nach welchem in der belichteten Lsg. H_2O_2 und chlorige Säure nicht nachweisbar sind. — Die konz. wss. Säure zeigt sich nach zweimonatlichem Stehen neben konz. H_2SO_4 in $HClO_4$ verwandelt. Millon. Vgl. oben. — Die wss. Säure zersetzt sich beim Erwärmen über 40^0; bei der Dest. derselben geht zuerst fast reines W. über, dann unter Entw. von Chlor- und Sauerstoffgas wss. Perchlorsäure, aber keine Chlorsäure. Serullas. Vollkommen reine Säure zeigt erst beim Erhitzen auf 95^0 spurenweise Zers. und kann auf 100^0 erhitzt werden, ohne daß eine wesentliche Zers. zu befürchten wäre. Hendrixon (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1904) 747).

2. *Gegen P- und S-Verbindungen.* — Phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff wirken zersetzend. Berzelius. (Vgl. Chlorate.) — SO_2 zersetzt die wss. Chlorsäure unter B. von H_2SO_4 und, je nach dem Verhältnis, in Cl oder HCl; H_2S erzeugt W., HCl und H_2SO_4 oder bei weniger Chlorsäure HCl und Schwefel. Gay-Lussac, Vauquelin.

3. *Gegen Halogene und Halogenverbindungen.* — Jod erzeugt Jodsäure, Kämmerer, JCl und JCl_3 zersetzen in der Wärme unter Entw. von Cl und B. von HJO_3, L. Henry (*Ber.* **3**, (1870) 892); Br erzeugt nur Spuren $HBrO_3$, Kämmerer; HCl zersetzt die wss. Chlorsäure in Cl und Wasser. Gay-Lussac. Vauquelin. (Vgl. Chlorate.)

4. *Gegen Metalle.* — Zn löst sich in der wss. Säure nach Gay-Lussac und nach Berzelius ohne Zers. derselben unter Wasserstoffentw., nach Vauquelin, Fordos u. Gélis (*J. Pharm.* **4**, 346) unter B. von HCl, ohne Entw. von H, nach Gmelin findet beides zugleich statt. Im Gegensatz zu früheren Angaben hat Hendrixon (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 747; *C.-B.* **1904** II, 813) kein Metall gefunden, welches sich in $HClO_3$ löst, ohne daß wenigstens ein kleiner Teil der Säure reduziert wird. Andererseits gibt es einige Metalle, die sich schnell und bei gewöhnlicher Temp. in der Säure lösen, ohne daß eine Gasentw. stattfindet. Zu diesen gehören Cd, Cu und Fe. — $HClO_3$ wird durch K- und Na-Amalgam in der Kälte in geringem Grade reduziert, Hendrixon, während nach Tommasi (*Ber.* **11**, (1878) 345; *Instituto Lombardo* [2] **10**, 799) durch letzteres auch nicht die geringste Reduktion eintreten soll. — Mg, Zn und Al reduzieren unter Entw. von H. — Sn liefert keinen H und geht sofort in die Stanniform über. Fe löst sich in verd. und in konz. $HClO_3$ ohne Entw. von H oder irgend eines anderen Gases; es bildet sich direkt Ferrisalz. Bei der $HClO_3$ scheint es von der Tendenz des Metalls abzuhängen, ob es sich auf Kosten des O der Säure oxydiert oder unter Entw. von H löst. Beim Fe, Sn, Bi wird zweifellos zuerst Oxyd gebildet und in allen Fällen, wo Reduktion erfolgt, stehen die Tatsachen am besten mit der Annahme in Einklang, daß primär das Metall oxydiert wird und die Oxyde sich entweder in der überschüssigen Säure lösen, oder aber, wie beim Bi, als solche zurückbleiben. Hendrixon (a. a. O.). Ag wirkt auf $HClO_3$ nach: $6Ag + 6HClO_3 = 5AgClO_3 + AgCl + 3H_2O$. Hendrixon (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 637; *C.-B.* **1903** II, 484). — Über die Reduktion von Chlorsäure durch Zn, s. auch Tommasi. Über die Reduktion durch As bzw. As_2O_3 s. Hendrixon und Gooch u. Blake (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 285; *C.-B.* **1902** II, 1272). S. ferner die Zers. der Chlorate.

5. *Gegen organische Substanzen.* — Die konz. Säure rötet Lackmuspapier und entfärbt es dann schnell, Serullas; die verd. rötet Lackmus und ent-

färbt es erst in einigen Tagen. VAUQUELIN. — A. und Ae. wirken sehr zersetzend. Mehrfach zusammengefaltetes Fließpapier, mit konz. wss. $HClO_3$ getränkt und herausgezogen, entzündet sich mit lebhafter Flamme und starkem Geruch nach $HClO_3$. SERULLAS.

VI. *Konstitution.* — BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, 259; *Ber.* **16**, (1883) 183) nimmt im Gegensatze zu KEKULÉ, der für die Chlorsäure die Formel Cl—O—O—OH angab, die Konstitution $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Cl-OH$ an. Nach SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **39**, (1875) 882) besitzen die Chloratome in den Säuren des Chlors identische Funktionen und Eigenschaften, weshalb er sich gegen die BLOMSTRAND'sche Ansicht ausspricht. Nach VORLÄNDER (*Ber.* **34**, (1901) 1632) hat die Chlorsäure die von BLOMSTRAND angenommene Konstitution, die Formel Cl—O—O—O—H wird verworfen. Auf Grund der Zersetzungsprodd. stellt H. STANLEY (*Chem. N.* **85**, 133; *C.-B.* **1902** I, 905) die Konstitutionsformel $H-Cl\begin{matrix}\diagup O\\ \mid \\ \diagdown O=O\end{matrix}$ auf. — S. auch ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 500; *C.-B.* **1907** I, 624).

VII. *Chlorate.* — Die Chlorsäure ist einbasisch und bildet *eine* Reihe von Salzen, $MClO_3$ bzw. $M.O.ClO_2$.

Übersicht: a) Bildung und Darstellung, S. 141. — b) Physikalische Eigenschaften, S. 144. — c) Chemisches Verhalten, S. 145.

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Zusammenbringen der wss. Säure und der Base. — 2. Gleichzeitig mit Chloriden, beim Einleiten von überschüssigem Chlor in wss. Alkalihydroxyd oder -karbonat oder Erdalkalihydroxyd und nachheriges Erhitzen der Fl. Auch kann man eine Alkalihypochloritlsg. mit wss. unterchloriger Säure mischen, längere Zeit dem Sonnenlichte oder der Wärme des Wasserbades aussetzen, bis alles in Chlorid und Chlorat verwandelt ist, und hierauf die HOCl durch Dest. wieder gewinnen, um damit wieder neue Mengen von Hypochloritlsg. zu behandeln. GAY-LUSSAC. Vgl. auch bei HOCl und Hypochloriten, S. 120 u. 126. S. auch bei $KClO_3$ und den anderen Metallchloraten. — 3. Durch Elektrolyse wss. Chloridlsgg.

Zu 2. ***Bildung von Chloraten bei der Einw. von Chlor auf Alkalien.*** — Literatur: F. FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig* **1905**, Kapitel 19, Spezielle Elektrochemie der Halogene). Vgl. bei Hypochloriten, S. 125.

Bei der Einw. von freiem Halogen auf Hydroxylionen sendet das freie Halogen Ionen in die Lsg., während in derselben OH-Ionen unter Verlust ihrer Ladung verschwinden. Beim Cl (Br und J) erfolgt dies in der Weise, daß nach der zuerst von OSTWALD ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit der Verlust an freier Energie möglichst klein ist. Aus dem Halogenmolekül tritt nur e i n Atom in den Ionenzustand über, das andere bildet mit dem seiner Ladung verlustigen OH ein Molekül unterhalogeniger Säure. — Die Einw. von Cl (Br und J) auf Alkalien führt zunächst zu dem Gleichgewicht: $X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH$. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist $\frac{C_{X_2}.C_{OH'}}{C_{XOH}.C_{X'}} = K$. Der Wert von K für Cl beträgt, wenn die Konzz. in Mol. auf 1 Liter angegeben werden, für 25° $K_1 = 1.5 \times 10^{-11}$. Siehe A. JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 613); F. FOERSTER u. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 923); FOERSTER u. JORRE (*J. prakt. Chem.* **59**, (1899) 87). — Das angegebene Gleichgewicht ist bedingt durch das Gegeneinanderwirken der freien Halogene und der unterhalogenigen Säuren. Je höher das Potential eines Halogens ist, auf eine um so geringere Hydroxylkonz. vermag es noch zu wirken. Das Chlor tritt noch mit den OH-Ionen des W. in Wechselwirkung unter B. von HOCl. (Vgl. bei Chlorwasser, S. 68.) Die unterhalogenigen Säuren gehen unter der Einw. von OH-Ionen, also von Alkalien in ihre Salze über. Die Stärke dieser Säuren (vgl. bei HOCl) ist aber eine sehr geringe, die Neutralisation durch äquivalentes Alkali ist daher keine vollständige, sondern führt zum hydrolytischen Gleichgewicht: $XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O$, welches gleichzeitig mit dem oben angegebenen Gleichgewicht bei der Einw. eines Halogens auf Alkali eintritt. Für HOCl ist die Dissoziationskonstante wahrscheinlich von der Größenordnung 10^{-7}. FOERSTER u. MÜLLER (a. a. O.). SAND (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 610). (Vgl. S. 122.) — Die Hydrolyse einer mäßig verdünnten Hypochloritlsg. hält sich in engen Grenzen, man kann also hier den Gesamtvorgang durch die Gleichung: $Cl_2 + 2NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O$ ausdrücken. FOERSTER.

Die Halogenate entstehen ausschließlich aus zuvor gebildeten Hypohalogeniten in der Weise, daß unterhalogenige Säuren auf ihre eigenen Salze einwirken nach: $2XOH + XO' =$

$XO'_3 + 2X' + 2H^{\cdot}$. Die hierbei entstehende Halogenwasserstoffsäure setzt wieder unterhalogenige Säure in Freiheit nach: $2X' + 2H^{\cdot} + 2XO' = 2XOH + 2X'$. Dabei bleibt die Konz. von XOH während des ganzen Vorgangs unverändert. FOERSTER u. JORRE (a. a. O.). J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, (1899) 244); FOERSTER (ebenda [2] **63**, (1901) 141); KRETZSCHMAR (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 789); FOERSTER u. GYR (ebenda **9**, (1903) 6). S. auch LUNGE u. LANDOLT (*Chem. Ind.* **8**, (1885) 337); GAY-LUSSAC (*Ann.* **43**, (1842) 153); ferner WINTELER (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 32, 134); FOERSTER (ebda **16**, (1903) 252). — (Vgl. auch S. 120 u. 125 ff. bei HOCl und Hypochloriten u. bei $KClO_3$, Bd. II, 1, S. 100.) — Eine schwach alkalische Hypochloritlsg. bzw. eine Lsg. von HOCl sind jede für sich sehr beständig, eine Mischung beider gibt aber bald Chlorat. (Ähnlich verhält es sich bei Hypobromit.) — Bei der Einw. von Cl auf Alkali (nach $Cl_2 + 2MOH$) muß ein Überschuß von Cl anwesend sein, damit Chlorat entsteht. GAY-LUSSAC. — HOCl (und HOBr) liefern bei der Einw. auf ihre Halogenide äquivalente Mengen freien Halogens und Halogenats; vorübergehend kann bei der Einw. von unterhalogeniger Säure auf Halogenid freies Alkali entstehen. Siehe FOERSTER u. JORRE (a. a. O.); v. TIESENHOLT (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, (1901) 30; **65**, (1902) 512); FOERSTER (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, (1901) 141); FOERSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 125); KRETZSCHMAR (ebenda **10**, (1904) 800); H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 749). — Auch bei größerem Alkaliüberschuß kann (mit großer Langsamkeit) Halogenatb. stattfinden und zwar etwas schneller mit zunehmendem Alkaliüberschuß und höherer Temp. Da hierbei auch geringe Sauerstoffentw. erfolgt, so ist, wie schon GAY-LUSSAC angibt, die Anwendung heißer Alkalilauge bei der Chloratdarst. zu vermeiden. FOERSTER. — S. auch J. BHADURI (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 385).

Zu 3. ***Die Elektrolyse von Chloridlsgg.*** — Literatur: F. FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig* **1905**, Kapitel 14). Ferner G. LUNGE (*Soda-Industrie* **3**, (1896) 564), E. ABEL (*Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil* **1905**), E. ABEL (*Theorie der Hypochlorite* **1904**). — Über die chronologische Entw. der Theorie der Chloridelektrolyse s. auch FOERSTER (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 1; *Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 171).

Die B. von Hypochloriten und Chloraten durch Einw. des elektrischen Stroms auf Lsgg. von Chloriden wurde von LIDOW u. TICHOMIROW (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 552; *J. B.* **1882**, 158) beobachtet: die Lsgg. von NaCl, KCl und $CaCl_2$ wurden durch den Strom einer GRAMME'schen Maschine zersetzt. Die stattfindenden Vorgänge wurden in der Weise gedeutet, daß sich die Chloride zuerst in freies Cl und Metalle zerlegen, letztere mit W. Alkali bilden, aus welchem dann durch Einw. des Cl Hypochlorite und Chlorate entstehen. Sie machten auch Angaben über die Anwendung verschiedener Elektroden und die B. von $KClO_4$ bei der Elektrolyse von $KClO_3$. (S. bei $HClO_4$.) Vgl. auch *Wied. Ann.* Beibl. **7**, (1883) 613.

Ältere Untersuchungen über die Elektrolyse von Alkalichloriden (besonders von NaCl-Lsgg.) speziell auch für technische Zwecke: NAUDIN u. BIDET (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, 2; *J. B.* **1883**, 220); ROTONDI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 279; *J. B.* **1883**, 221); OSTERSETZER (*J. Soc. Chem. Ind.* **1882**, 303); JURISCH (*Chem. Ind.* **11**, (1888) 100); HURTER (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, (1888) 722; **13**, (1895) 428); HEMPEL (*Ber.* **22**, (1889) 2475); FOGH (*Dissertation, Dresden* **1889**); NOURISSON (*Compt. rend.* **113**, (1894) 189).

Nach FOGH verläuft die Elektrolyse günstiger bei höherer Temp. und in konz. Lsg.; es ist vorteilhaft, die Elektroden näher aneinander als in größerer Entfernung zu halten. Stellt man die Anode unter die Kathode, so daß das freiwerdende Cl durch die alkalische Lsg. aufsteigen muß, so entweicht kein Cl. Bei Anwendung eines Diaphragmas wird anfangs reines Cl entwickelt, dem sich aber später O beimengt, indem Ätzlauge in den Anodenraum diffundiert und entstehendes Hypochlorit unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Bei der Elektrolyse einer wss. NaCl-Lsg. ohne Diaphragma bei 10 bis 15° unterscheidet FOGH folgende Rkk.: 1. Elektrolytische Zerlegung von NaCl in Na und Cl; 2. Zers. von W. durch Na nach: $Na + H_2O = NaOH + H$; 3. Rk. des Cl auf NaOH und B. von Hypochlorit; 4. Gemeinsame elektrolytische Zerlegung von Chlorid und Hypochlorit nach dem molekularen Verhältnis 15:1 und Wiederholung der Vorgänge 2 und 3; 5. Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat und Clorid. Als Nebenprozeß erfolgt die Reduktion von Hypochlorit und Chlorat durch nasz. Wasserstoff. — S. auch LUNGE (*Soda-Industrie* **3**, (1896) 564).

Bei der Elektrolyse von Halogenidlsgg. (abgesehen von Fluoriden) besteht der primäre Anodenvorgang in der Abscheidung freien Halogens. Die primären Anodenvorgänge können entweder dauernd unbeeinflußt oder beeinflußt durch die Kathodenvorgänge sich abspielen. Ein solcher Einfluß ist dadurch möglich, daß an der Kathode bei der Elektrolyse Hydroxyde entstehen und durch Einw. von anodischem Halogen Hypohalogenit bzw. Halogenat sich bilden. Ist dieser Einfluß nicht vorhanden, so entsteht an der Anode freies Halogen. — Wenn Kathode und Anode unmittelbar einander gegenüber in den Elektrolyten tauchen, so liefert die Kathode genau zwei Äquivalentgewichte Alkali, welche mit 1 Mol. an der Anode freigewordenem Halogen unter B. von Hypohalogenit bzw. unterhalogeniger Säure in Rk. treten. Gleichzeitig kann in der Anodennähe sekundäre Halogenatbildung eintreten.

— Eine alkalische Hypochloritlsg. zeigt ein merkwürdiges Verhalten bei der Elektrolyse, indem an der Anode aus dem Hypochlorit neben Clorat Clorid entsteht, die Chloratbildung demnach in gleicher Weise wie auf rein chemischem Wege erfolgt. Das ClO-Ion kommt an der Anode zur Entladung und zersetzt im entladenen Zustande W. unter Entw. von O. In gleicher Weise verhält sich HOCl, wenn sie (bei Ggw. von Phosphorsäure) elektrolysiert wird. Die Möglichkeit der direkten B. von Halogenat durch Einw. von elektrolytisch entwickeltem O auf Halogenide ist zwar nicht ausgeschlossen, tritt aber ebensowenig ein wie die direkte Überführung von Halogeniden in Halogensauerstoffsalze durch rein chemische Oxydationsmittel. — Der große Vorteil der elektrolytischen Darst. von Halogensauerstoffverbb. liegt darin, daß man mit Hilfe des Stromes die erforderlichen Ausgangsmaterialien (Alkali und freies Halogen) im richtigen Mengenverhältnis aus den Halogeniden erzeugt und daß die bei der B. von Halogensauerstoffverbb. stets abfallenden Halogenide bei der Elektrolyse wieder neues Ausgangsmaterial bilden. Vgl. Foerster (*Elektrochemie*). — Das bei der Chloridelektrolyse entstehende Hypochlorit wird an der Kathode leicht reduziert, während Chlorat, außer an Eisenkathoden, in neutraler oder alkalischer Lsg. der Reduktion widersteht. Durch einen Zusatz von Chromat zum Elektrolyten wird die kathodische Reduktion der durch die anodischen Vorgänge gebildeten Halogensauerstoffverbb. verhindert. Imhoff (*D. R.-P.* 110505 (1898)); E. Müller (*Z. Elektrochem.* **5**, (1899) 469; **7**, (1900) 398; **8**, (1902) 909). — Die kathodische Reduktion von Chlorat kann auch durch Zusatz von löslichen Vanadinverbb. verhindert werden. Solvay-Werke, Aktiengesellschaft, Bernburg (*D. R.-P.* 174128 (1905); *C.-B.* **1906** II, 928).

Über die Vorgänge bei der elektrolytischen Darst. von Hypochlorit und Chlorat s. auch Oettel (*Z. Elektrochem.* **1**, (1894) 354, 474; **5**, (1898) 1; *J. B.* **1898**, 611); Haber u. Grinberg (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 198, 329); Foerster u. Bischoff (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 464; *J. B.* **1898**, 610); Wohlwill (*Z. Elektrochem.* **5**, (1898) 52; *J. B.* **1898**, 562); Foerster u. Müller (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 1, 33; *Z. Elektrochem.* 8, (1902) 8, 515, 633; **9**, (1903) 171, 195); Lorenz u. Wehrlin (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899) 389, 408, 419, 437, 445, 461); Brochet (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 196, 736; *Compt. rend.* **130**, (1900) 134, 718, 1624; **131**, (1900) 340); F. Foerster, E. Müller, F. Jorre (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899) 576); Wohlwill (*Z. Elektrochem.* **6**, 227, 410; *J. B.* **1899**, 581; *C.-B.* **1900** I, 500); Foerster (*Z. Elektrochem.* **6**, 253; *J. B.* **1899**, 581).

Zu Beginn der Elektrolyse einer *neutralen Alkalichloridlsg.* findet bei platinierter Anode keine nennenswerte Sauerstoffentw. statt. In den an der Anode herrschenden Gleichgewichten: $Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$, $HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O$, ist die ClO'-Konz. so klein, daß sie bei dem durch die Chlorentladung gegebenen Anodenpotential noch nicht mit entladen werden kann. Bei zunehmender ClO'-Konz. erfolgt Entladung unter Sauerstoffentw. Im weiteren Verlaufe der Elektrolyse wird die Konz. des Hypochlorits bei unveränderten Versuchsbedingungen konstant und der Strom erzeugt nur noch Chlorat; daneben tritt freier O auf. An glatter Anode beginnt die Sauerstoffentw. früher und steigt langsamer auf den Endwert als an platinierter. Die Chloratbildung erfolgt in neutraler Chloridlsg. auch bei wechselnden Versuchsbedingungen stets mit der gleichen Stromausbeute von 66.7%. Vgl. Foerster (*Elektrochemie*).

Bei der Elektrolyse in *angesäuerter Chloridlsg.* wird an der Kathode H entladen, ohne eine erhöhte Konz. von OH' zu hinterlassen. Es entweicht daher auch das an der Anode entwickelte Cl. Bei wenig Wasserstoffionen verläuft die Elektrolyse bald wie in anfangs neutraler Lsg. Eine Ansäuerung verbessert die Stromausbeute an Chlorat, da die sekundäre Chloratbildung ohne Stromverluste durch O-Entw. verläuft; die Elektrolyse der Alkalichloride liefert dabei mit etwa 99% Stromausbeute Chlorat. Die erforderliche schwache Ansäuerung kann man durch Zusatz von Bikarbonat, Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg (*D.R.-P.* 83536 (1894) und 89844 (1896)), Fluorwasserstoffsäure, Siemens & Halske, A.-G., Berlin (*D. R.-P.* 153859 (1902); *C.-B.* **1904** II, 748; s. auch *Z. Elektrochem.* **10**, (1900) 781) oder Bichromat erzielen, am sichersten aber durch Zusatz von soviel konz. HCl zu dem schon Hypochlorit enthaltenden, ursprünglich neutralen Elektrolyten, daß 1/2 bis 1/3 seines Hypochlorits in HOCl übergeht. (S. auch S. 97 bei HCl.) — Bei der Elektrolyse einer *alkalischen Chloridlsg.* stellt sich bei zunehmendem Alkaligehalt der stationäre Zustand immer früher ein. Oettel. Wird eine starke Alkalichloridlsg. durch freies Alkali etwa 0.4- bis 0.5-n., so liegt der Zeitpunkt des Eintritts des stationären Zustandes so nahe beim Beginne der Elektrolyse, daß fast von Anfang an eine konstante O-Entw. erfolgt und fast ausschließlich Chlorat entsteht. Vgl. Foerster. — Bei der Elektrolyse von Chloridlsgg. an Kohlenanoden nimmt die Sauerstoffentw. sehr bald einen erheblichen Umfang an und wird früher konstant als an einer Platinelektrode. Der freiwerdende O greift die Kohlen unter CO_2-Bildung an, daneben findet auch eine mechanische Zerstörung statt. Sprösser (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083). — Bereits entstandenes $KClO_3$ beteiligt

sich nicht an den elektrolytischen Vorgängen. Es ist gegen die Reduktionswirkung des Stromes sehr beständig. OETTEL.

Über das Verhalten von $KClO_3$-Lsg. bei der Elektrolyse s. auch TOMMASI (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 145; *J. B.* **1886**, 276); A. L. VOEGE (*J. of Phys. Chem.* **3**, 577; *J. B.* **1899**, 593); E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 1); BURROWS (*J. of Phys. Chem.* **7**, 537; *C.-B.* **1902** II, 1378, **1904** I, 74); BROCHET (*Compt. rend.* **136**, (1903) 155; **138**, (1904) 200).

Über Elektrolyse mit Wechselstrom s. BROCHET u. PETIT (*Z. Elektrochem.* **11**, 441; *C.-B.* **1905** II, 424); COPPADORO (*Gazz. chim ital.* **35**, (1905) II, 604; *C.-B.* **1906** I, 993).

Über die Elektrolyse von Alkalichloriden (Darstellung von Chloraten und Bleichlaugen) (vgl. auch S. 125) s. auch BERGER, SPENCE u. A. WATT (*Ber.* **16**, (1883) 979); ANDRÉOLI (*Franz. P.* 208191; *D. R.-P.* 51534 (1889)); FITZGERALD u. FALCONER (*Engl. P.* 1246 (1890)); GIBBS u. FRANCHOT (*Am. P.* 493000; *Chem. Ztg.* **17**, (1893) 437); KELLNER (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 239; *J. B.* **1892**, 2690, **1893**, 445, **1894**, 389, **1895**, 488, 722, **1896**, 351); CASTNER (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 769; *J. B.* **1893**, 445); GREENWOOD (*Engl. P.* 5999; *J. B.* **1893**, 446); ANDRÉOLI (*D. R.-P.* 69720 (1892); *J. B.* **1893**, 446); ROUBERTIE, LAPEYRE, GRENIER (*D. R.-P.* 67754 (1892); *J. B.* **1893**, 446); HERMITE u. DUBOSC (*D. R.-P.* 66089 (1892); *D. R.-P.* 67851 (1892); *J. B.* **1893**, 445); C. HÄUSSERMANN (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 392; *J. B.* **1895**, 719, **1896**, 352); SPILKER u. LOEWE (*Dingl.* **74**, (1893) 187); FITZGERALD (*Engl. P.* 9799; *J. B.* **1893**, 444); BLACKMANN (*Engl. P.* 19170; *J. B.* **1893**, 444); A. A. LAMBERT (*D. R.-P* 77128 (1893); *J. B.* **1894**, 389); D. KORDA (*Monit. scient.* **42** II, 502; *J. B.* **1894**, 553); C. HÄUSSERMANN u. NASCHOLD (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 857); SOLVAY (*D. R.-P.* 80663 (1894); *J. B.* **1895**, 509); C. HOEPFNER (*D. R.-P.* 80735 (1891); *J. B.* **1895**, 507); CASSEL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **54**, 133; *J. B.* **1895**, 721); RICHARDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 280; *J. B.* **1895**, 721); ENGELHARDT (*Z. Elektrochem.* **2**, 202; *J. B.* **1895**, 724); BLUMENBERG (*D. R.-P.* 80395 (1894); *J. B.* **1895**, 726); SCHUCKERT & CO. (*D. R.-P.* 83536 (1894), 141372 (1902), 141724 (1902); *J. B.* **1895**, 488, 726; *C.-B.* **1903** I, 1162, II, 76); v. KNORRE u. PÜCKERT (*D. R.-P.* 83565 (1895); *J. B.* **1895**, 506; *Elektrolyse von HCl*); ROSCOE u. LUNT (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 224; *J. B.* **1895**, 725; *der Hermite-Prozeß zur Behandlung von Abwässern*); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 517); BALDO (*D. R.-P.* 87735 (1895); *J. B.* **1897**, 483; *Elektrolyse von Meerwasser, Salzsolen*); HULIN (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 159); O. ARLT (*D. R.-P.* 95791 (1895); *J. B.* **1898**, 559); WINTELER (*Z. Elektrochem.* **5**, 10, 49, 217; *J. B.* **1898**, 559); V. ENGELHARDT (*Österr. Chem. Ztg.* **1**, (1898) 22, 564); W. VAUBEL (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 331); FREUDENBERG (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 385); FERCHLAND (*Chem, Ztg.* **22**, (1898) 385); M. HAAS u. F. OETTEL (*D. R.-P.* 101296 (1896); *J. B.* **1899**, 573); F. FOERSTER (*Chem. Ind.* **22**, (1899) 501, 534); H. A. COHN u. E. GEISENBERGER (*D. R.-P.* 121932 (1900); *C.-B.* **1901** II, 248); P. IMHOFF (*D. R.-P.* 110420 (1898), 110505 (1898); *C.-B.* **1900** II, 152); ALUMINIUM- u. MAGNESIUMFABRIK, HEMELINGEN (*D. R.-P.* 115015 (1899); *C.-B.* **1900** II, 1096); P. LEDERLIN (*D. R.-P.* 136678 (1901); *C.-B.* **1902** II, 1349); E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 425; *C.-B.* **1902** II, 325); R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1901) 601; *C.-B.* **1902**, 779); THE NATIONAL ELECTROLYTIC CO. (*D. R.-P.* 144109 (1901); *C.-B.* **1903** II, 858); CUENOD u. FOURNIER GEN. MONGIN (*D. R.-P.* 144392 (1901); *C.-B.* **1903** II, 858); PH. A. GUYE (*Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 612, **16**, 393, 652; *C.-B.* **1903** II, 233, 1359, **1904** I, 566; *J. Chim. Phys.* **1**, (1903) 121, 212; *C.-B.* **1903** II, 1046); TARDY u. GUYE (*J. Chim. Phys.* **2**, (1904) 79; *C.-B.* **1904** II, 292); LUTHER u. BRISLEE (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 216); NEUBURGER (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1437); SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 153859 (1902)); FOERSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 561; *C.-B.* **1904** II, 1189); F. E. ELMORE (*D. R.-P.* 146945 (1902), 156196 (1903), 156197 (1902); *C.-B.* **1904** I, 229, **1905** I, 52); CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 157112 (1902); *C.-B.* **1905** I, 52); P. LA COUR u. J. RINK (*D. R.-P.* 158968 (1903); *C.-B.* **1905** I, 907); H. LANDOLT (*D. R.-P.* 159747 (1904); *C.-B.* **1905** I, 1120); J. HEIBLING (*D. R.-P.* 160967 (1903); *C.-B.* **1905** II, 90); LE BLANC u. CANTONI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 609; *C.-B.* **1905** II, 1011); KONSORTIUM F. ELEKTROCHEM. INDUSTRIE, NÜRNBERG (*D. R.-P.* 162361 (1903); *C.-B.* **1905** II, 1648); H. SIRK (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 261; *C.-B.* **1905** I, 1581); E. MÜLLER u. A. SCHELLER (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1905) 112; *C.-B.* **1906** I, 176); FOERSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 502; *C.-B.* **1905** II, 602); VOGELSANG (*D. R.-P.* 174555 (1904); *C.-B.* **1906** II, 1091); DEUTSCHE SOLVAY-WERKE A.-G. (*Franz. P.* 362737 (1906); *Chem. Ztg.* **30**, (1906) Rep. S. 281); KOTHER (*D. R.-P.* 174237 (1905); *C.-B.* **1906** II, 1147); A. WALLACH (*Z. Elektrochem.* **12**, 667; *C.-B.* **1906** II, 1158); W. GEIBEL (*Z. Elektrochem.* **12**, 817; *C.-B.* **1907** I, 83); DEMOLIS (*J. Chim. Phys.* **4**, 528; *C.-B.* **1907** I, 447); BRINER (*J. Chim. Phys.* **4**, 547; *C.-B.* **1907** I, 448); BETTS u. SHERRY (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 340; *C.-B.* **1907** I, 1772); FERCHLAND (*Elektrochem. Z.* **13**, 166; *C.-B.* **1907** I, 322). Vgl. anch F. RATIG (*Beiträge zur Alkalichloridelektrolyse in wässeriger Lösung, Berlin* **1906**) und über die einschlägigen Patente: HÖLBLING (*Fortschritte in der Fabrikation der anorg. Säuren etc., Berlin* **1905**).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Sämtliche Chlorate sind in W. l., das Kaliumsalz am schwierigsten, die meisten so leicht, daß sie an der

Luft zerfließen. Auch in A. lösen sich mehrere derselben. — Über die Löslichkeit des $KClO_3$ s. BLAREZ (*Compt. rend.* **112**, (1891) 207) (s. bei $KClO_3$, Bd. II, 1, S. 103), über die Löslichkeit der Chlorate von Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Cd s. MEUSSER (*Ber.* **35**, (1902) 1414). — Über den Isomorphismus bei den Alkali- und Silberchloraten s. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 436; **6**, (1890) 193). Über die Isomorphie von Nitraten, Chloraten, Bromaten, Jodaten zweiwertiger Elemente s. H. TRAUBE (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 131). — S. auch RIES (*Z. Kryst.* **41**, (1905) 243).

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen mit und ohne Zusatz von Oxyden.* — Die Chlorate werden sämtlich in der Hitze zersetzt, entwickeln dabei entweder die Gesamtmenge des O unter B. von Chlorid, oder sie entwickeln, falls das Metall größere Affinität zum O hat als zum Cl, $^5/_6$ des O neben Chlorgas und hinterlassen Metalloxyd (Erdmetalle). Auch dem aus $KClO_3$ entwickelten O ist immer oder doch fast immer eine Spur Cl beigemengt. MARIGNAC. STAS. Wird die Hitze, bei welcher $KClO_3$ und $NaClO_3$ Sauerstoffgas zu entwickeln beginnen, nicht weiter verstärkt, so hört die geschmolzene Masse nach einiger Zeit zu kochen auf und ist in ein teigiges Gemenge von Chlorid und Perchlorat verwandelt. SERULLAS. MILLON. Zu keinem Zeitpunkte enthält der Rückstand Chlorit. Erhitzt man $KClO_3$ langsam, bis etwa $4^1/_2$% O fortgegangen sind, so enthält der Rückstand 64 bis 65% $KClO_4$, 12 bis 13% $KClO_3$; sind 8 bis 9% O oder $6^1/_2$ Liter Gas von 100 g Salz fortgegangen, so ist das Chlorat vollständig zersetzt, ohne daß sich der Gehalt an $KClO_4$ über 65 bis 66% hinaus erhöht hätte. Somit zerfällt ein Teil des Salzes in KCl und O, ein anderer setzt sich in $KClO_4$ und KCl um. MARIGNAC (*Bibl. univ.* **1843**; *Berz. J. B.* **24**, 192). Hierdurch wird MILLON's Meinung widerlegt, welcher annahm, 2 Mol. $KClO_3$ zerfielen durch die erste Einw. der Hitze in 1 Mol. Perchlorat und 1 Mol. Chlorit, dieses letztere dann in KCl und O. 100 T. $KClO_3$ würden dann nur 56 T. $KClO_4$ liefern können. — Hat man das $KClO_3$ mit dem gleichen Vol. Braunstein, DÖBEREINER (*Ann.* **1**, (1832) 236), CuO, MITSCHERLICH (*Pogg.* **55**, (1842) 220), mit der Hälfte seines Gewichts an künstlich dargestelltem MnO_2, Fe_2O_3, PbO_2, Platinschwarz, WIEDERHOLD, gemischt, so erfolgt die Zers. in O und Chlorid schon bei unter dem Schmp. liegenden Tempp. (bei Fe_2O_3 schon bei 110 bis 120°, MnO_2 bei 200 bis 205°, Platinschwarz bei 260 bis 270°) unter Freiwerden von Wärme, ohne daß dabei Perchlorat erzeugt wird. Auch bewirken diese Körper, auf schmelzendes $KClO_3$ gestreut, unter Erglühen der Masse heftige Sauerstoffentw. WIEDERHOLD (*Pogg.* **116**, (1862) 171; **118**, (1863) 186). Siliciumdioxyd ist ohne Wirkung. MITSCHERLICH.

Über die Zers. von Kaliumchlorat in der Hitze und die Beschleunigung der Sauerstoffentw. durch Zusatz von Oxyden s. bei $KClO_3$, Bd. II, 1, S. 103. Ferner s. MILLS (*Phil. Mag.* [5] **23**, 375; *J. B.* **1887**, 389), BOTTOMLEY (*Chem. N.* **56**, 277; *J. B.* **1887**, 390), TEED (*J. Chem. Soc.* **51**, 283; *J. B.* **1887**, 389), FRANKLAND u. DINGWALL (*J. Chem. Soc.* **51**, 274; *J. B.* **1887**, 388), MAUMENÉ (*Chem. N.* **53**, 145; *J. B.* **1886**, 136), SPRING (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 340; *J. B.* **1889**, 358), BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, 377; *Compt. rend.* **85**, 1219; *J. B.* **1877**, 107, 108), MILLS u. DONALD (*J. Chem. Soc.* **41**, 18; *J. B.* **1882**, 290), H. MAC LEOD (*J. Chem. Soc.* **55**, 184, **65**, 202; *J. B.* **1889**, 358, **1894**, 370), WARREN (*Chem. N.* **58**, (1888) 247). Nach neueren Untersuchungen von MAC LEOD (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1015; *J. B.* **1896**, 347) ist es zweifellos, daß sich Cl bei der gewöhnlichen Darst. des O ($KClO_3$ u. MnO_2) entwickelt und kein Ozon. — S. auch über die Zers. von $KClO_3$ in Ggw. von Manganoxyden und die Theorie der Perchloratbildung SODEAU (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 136; *C.-B.* **1902** II, 182; *Chem. N.* **80**, 8; *J. Chem. Soc.* **81**, 1066; *C.-B.* **1902** II, 685). — Über die Explosion von $KClO_3$ s. DÖLLNER (*Chem. Ind.* **22**, (1899) 443), BERTHELOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 926), LUNGE (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 537), LOBRY DE BRUYN (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 933); ferner R. GARTENMEISTER (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 174), COULERU (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 217), H. LANDOLT (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 285), MARQUART (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 286). — Vgl. auch bei $KClO_3$, Bd. II, 1, S. 103.

Über die Zers. von $Ba(ClO_3)_2$ beim Erwärmen s. POTILITZIN (*Ber.* **18**, (1887) 769); von $Sr(ClO_3)_2$ s. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1889**, 451; *J. B.* **1889**, 360); von Ca- und Ag-Chlorat, SODEAU (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 209; *C.-B.* **1901** I, 163); von $Pb(ClO_3)_2$,

Sodeau (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 88; *C.-B.* **1900** I, 1091); von Al-chlorat, Dobroserdow (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 468; *C.-B.* **1904** II, 177).

2. *Beim Erhitzen der trockenen Chlorate mit oxydablen Substanzen.* — Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, P, S, verschiedenen Metallen, Metallsulfiden, Zucker u. a. verpuffen die Chlorate, oft mit sehr großer Gewalt, sowohl beim Erhitzen, wie auch oft durch Stoß und veranlassen bei größeren Mengen gefährliche Explosionen. — Streut man diese Stoffe in schmelzendes $KClO_3$, so verbrennen sie meist mit sehr intensivem Lichte, dabei wird S in K_2SO_4, P in Kaliumphosphat, As in Kaliumarsenat verwandelt, Fe verbrennt zu geschmolzenem Fe_3O_4, Kupferstaub zu Oxyd. Siehe Böttger (*J. prakt. Chem.* **70**, 433; *J. B.* **1857**, 136). — Metallisches Cr reagiert mit geschmolzenem $KClO_3$ in äußerst energischer Weise, wobei das Metall hellrotglühend wird und schließlich zu Chromat oxydiert wird. Moissan (*Der elektrische Ofen* **1897**, S. 200). Aluminiumpulver kann mit geschmolzenem $KClO_3$ zusammengebracht und längere Zeit erhitzt werden, ohne merklich in Rk. zu treten. Auch metallisches Calcium (techn.) reagiert beim Einwerfen in geschmolzenes $KClO_3$ nur träge. H. Ditz (*Metall.* **4**, (1907) 786). S. auch Bd. II, 1, S. 104. — Die Chlorate verwandeln, trocken damit erhitzt, PbO in PbO_2, Manganoxyd bei Ggw. von Alkali in Manganat. — Die mit brennbaren Stoffen gemengten Chlorate entzünden sich zum Teil durch konz. H_2SO_4, wahrscheinlich weil dieses erhitztes ClO_2 entwickelt, welches den O an die brennbaren Körper abgibt. So wirken dem $KClO_3$ beigemischtes Terpentinöl, A., Ae., CS_2 und fette Öle. A. Vogel jun. (*Ann.* **74**, 114; *J. B.* **1850**, 274). Mit HCl von 1.12 spez. Gew. übergossenes $KClO_3$ entzündet Phosphor. Böttger (*Ann.* **57**, (1846) 381).

3. *Verhalten der trockenen Chlorate gegen konz. H_2SO_4.* — Die trockenen Chlorate werden schon in der Kälte durch konz. H_2SO_4 zers. unter B. von ClO_2, welches zum Teil von der H_2SO_4 mit braungelber Farbe absorbiert bleibt, und in ein Gemisch von Sulfat und Perchlorat; die hierbei eintretende Wärmeentw. veranlaßt häufig ein Verpuffen des ClO_2, so daß Knistern, Knallen und Blitzen eintritt. Chenevix. H. Davy. Stadion. Dem ClO_2 ist nach H. Davy etwas Cl und $^1/_{20}$ Vol. O beigemengt, nach Cohn hat das aus $KClO_3$ durch H_2SO_4 entwickelte und von W. absorbierte Gas in allen Stadien die Zus. des ClO_2. Die Menge des $KClO_4$, welche bei Einw. von H_2SO_4 auf $KClO_3$ erzeugt wird, wechselt mit Temp. und Konz. der Säure. Millon. Mit gleichviel W. verd. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht merklich auf $KClO_3$, außer bei Ggw. von KCl. Martens. (Vgl. bei ClO_2, S. 134.)

4. *Verhalten gegen Jod und Brom.* — $KClO_3$ mit J destilliert, läßt je nach dem Verhältnis beider Körper fl. oder, bei mehr $KClO_3$, kristallinisches Chlorjod übergehen, während KCl, $KClO_3$ und KJO_3 zurückbleiben. Wöhler. Schützenberger erhielt JCl aus 1 T. J und 4 T. $KClO_3$. Nach Berzelius (*Lehrb.*, 3. Aufl., 1, 261) entwickelt sich O und hinterbleibt ein Gemenge von Kaliumjodat und -perchlorat. Die kochende Lsg. des Salzes nimmt das erste Atom J ohne Färbung auf, das weiter hinzugefügte J mit erst gelber, dann brauner Farbe; hierbei wird das $KClO_3$ in KJO_3 und Chlorjod von verschiedenem Jodgehalt zersetzt. Bei wenig J scheint Fünffach-Chlorjod zu entstehen, denn die Fl. entwickelt beim Kochen Cl und enthält jetzt JCl_3. Millon (*J. Pharm.* **27**, 102; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 253). — Bei der Einw. von J auf Chlorate erfolgt die Rk. nach: $5KClO_3 + 6J + 3H_2O = 5KJ + 5HClO_3 + HJO_3$. Daneben erfolgen noch Umsetzungen, wie nach: $KJ + HJO_3 = HJ + KJO_3$ und nach: $HJ + HClO_3 = HCl + HJO_3$. Ähnlich wie $KClO_3$ verhalten sich $NaClO_3$ und $Ba(ClO_3)_2$. Bei der Einw. von Br auf ein Chlorat in wss. Lsg. unter Lichtabschluß bildet sich Bromid, Cl und $HBrO_3$. Potilitzin (*Ber.* **20**, (1887) 772). Über die Überführung des $KClO_3$ in das Jodat durch

J bei Ggw. von HNO_3 s. M. Schlötter (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 270). — Über die Einw. von J auf $KClO_3$ s. auch Thorpe u. Pery (*J. Chem. Soc.* **61**, 925; *J. B.* **1892**, 536).

5. *Verhalten der Lösungen von Chloraten gegen H und H_2O_2.* — Durch Zn und verd. H_2SO_4 wird aus wss. $KClO_3$ Chlorid erzeugt, Fordos u. Gélis, Kolb, Sestini (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 500). — Nach Tommassi (*Ber.* **11**, 345; *Monit. scient.* [3] 8, 829; *J. B.* **1878**, 193). wird $KClO_3$-Lsg. durch Zn und H_2SO_4, nicht aber durch Natriumamalgam zu Chlorid reduziert. Ebenso verhalten sich die Lsgg. der Chlorate von Cu, Pb, Na, Ba. Zn allein reduziert nur unvollständig. (S. näheres bei $KClO_3$, Bd. II, 1, S. 105 und bei $HClO_3$, S. 140). — Nach Cooke (*Chem. N.* **58**, (1888) 463) wird $KClO_3$ durch von feinverteiltem Pt okludiertem H rasch reduziert. (Ebenso verhalten sich HOCl und die freien Halogene.) — S. auch O. Loew u. Aso (*Bull. of the College of Agric. Tokyo* **7**, 1; *C.-B.* **1906** II, 492). — Wasserstoffperoxyd wirkt nicht auf wss. $KClO_3$, Schönbein (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 390), Chlorate (und Perchlorate) werden von H_2O_2 nicht angegriffen. Tanatar (*Ber.* **32**, (1899) 1013). — In alkal. Lsg. reduziert H_2O_2 die Chlorate nicht vollständig, in verd. salpetersaurer Lsg. unter gewissen Vorsichtsmaßregeln aber vollständig. Jannasch u. A. Jahn (*Ber.* **38**, (1905) 1576).

6. *Verhalten der Lösungen von Chlorat gegen P und As.* — Beim Erhitzen von P mit wss. $KClO_3$-Lsg. entsteht KCl, Phosphat und Phosphit; As bildet Kaliumarsenat. Slater (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 247).

7. *Gegen H_2S und SO_2.* — H_2S wirkt auf wss. $KClO_3$-Lsg. nicht ein. Slater. — Leitet man SO_2 über gepulverte Chlorate, so entweicht mit überschüssigem SO_2, solange die Temp. 60^0 nicht übersteigt, ClO_2. Bei wenig höherer Temp. tritt eine schwache Feuererscheinung ein, und es bilden sich weiße Dämpfe von SO_3 neben SO_2 und freies Cl. Feuchte SO_2 scheint rascher als trockene zu wirken. Bei gleichzeitiger Ggw. von organischen Substanzen übt SO_2 eine sehr energische Wirkung aus. Läßt man einige Tropfen einer Auflösung von SO_2 in Ae. oder A. auf eine kleine Menge gepulvertes $KClO_3$ fallen, so treten weiße Dämpfe auf, denen sofort eine starke Explosion folgt. Hodgkinson u. Young (*Chem. N.* **66**, 199; *J. B.* **1892**, 552).

8. *Gegen Halogenide.* — Die meisten Chloride, Bromide, Jodide werden beim Schmelzen mit $KClO_3$ in freie Halogene und Oxyde zerlegt, nur die Halogenverbb. des Ag und Hg werden nicht verändert. H. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 407).

9. *Gegen HJO_3.* — Die wss. Lsg. des $KClO_3$ mit HJO_3 abgedampft, liefert je nach der Menge derselben, Kristalle von KJO_3 oder $KH(JO_3)_2$, während die Mutterlauge $KClO_3$ und freie $HClO_3$ enthält. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* **45**, (1830) 281).

10. *Gegen HCl allein bzw. bei Ggw. von KJ und KBr.* — Über die Einw. von HCl auf $KClO_3$ s. Böttger (*Ann.* **57**, (1846) 381. (Vgl. auch Cl. Darst. S. 46). Bei der Einw. von KJ und konz. HCl werden auf 1 Mol. $HClO_3$, 3 Mol. Jod ausgeschieden. Bunsen (*Ann.* **86**, 265; *J. B.* **1853**, 625). — Über die Oxydation des HJ durch die Sauerstoffsäuren der Halogene s. O. Burchhard (*Inaug.-Dissert. Tübingen, Chem. Ztg.* **12**, (1888) 1750). — Nach Pendlebury u. Seward (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1888) 124; *J. B.* **1888**, 70) findet in einer Mischung von $KClO_3$-Lsg. und HCl-Lsg. bestimmten Konzz. eine völlige Umsetzung unter Entstehung von freier $HClO_3$ statt. Die Ge-

schwindigkeit der Zers. von Chlorsäure ist im übrigen eine Funktion der Temp., und zwar eine Exponentialfunktion derart, daß bei einer Erhöhung um 5° die in Umsetzung kommende Menge ungefähr verdoppelt wird; es muß jedoch, um die Zers. zu einer stetig verlaufenden zu machen, eine geringe Menge KJ zugegen sein. — S. auch PENDLEBURY (*Nat.* **41**, 104; *J. B.* **1891**. 57). — Nach SCHLUNDT u. WARDER (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 754; *J. B.* **1895**, 388) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $KClO_3$, HCl und KJ mit der Temp. Sie wird durch einen Überschuß eines oder mehrerer der reagierenden Stoffe erhöht, und zwar durch KJ oder $KClO_3$ in nahezu gleichen, durch HCl in stärkerem Maße. Um die völlige Reduktion von $KClO_3$ schnell zu erreichen, müssen die Lsgg. konz. sein, einen Überschuß von KJ und HCl enthalten und stark erhitzt werden. S. dagegen DITZ (vgl. unten). — Eine konz. Lsg. von $KClO_3$ gibt mit verd. HCl in der Kälte keine Spur von Chlor. R. WAGNER (*Wagners Jahresb.* **1864**, 182). — Wird eine wss. Lsg. von $KClO_3$ mit KJ und ziemlich verd. HCl versetzt, so findet momentan fast keine und erst nach längerer Zeit eine ganz schwache Jodausscheidung statt. Cl. WINKLER (*Dingl.* **198**, (1870) 143). — Setzt man aber konz. HCl im beträchtlichen Überschusse zu der mit KJ versetzten $KClO_3$-Lsg., so scheidet sich J in großer Menge aus. Die Einw. von Chlorat sowohl auf überschüssiges Jodid als auch auf Bromid verläuft erst bei sehr großem Überschusse an konz. HCl *bei gewöhnlicher Temperatur* vollständig. Der Reaktionsverlauf ist abhängig von der Konz. der Säure, der Größe des Säureüberschusses und der Zeit. Um die quantitative Reduktion des Chlorats durchzuführen, ist ein ganz bestimmter Säureüberschuß notwendig. H. DITZ u. KNÖPFELMACHER (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 1195, 1217). — Bei Zusatz einer genügenden Menge konz. HCl ist der quantitative Reaktionsverlauf ein *momentaner.* H. DITZ (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 727). (Darauf basiert eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Chlorats, nach welcher dieses bei Ggw. von KBr durch konz. HCl bei gewöhnlicher Temp. zersetzt und das nach entsprechender Verdünnung und nach Zusatz von KJ freigemachte Jod mittelst $\frac{n}{10}$-$Na_2S_2O_3$ titriert wird. DITZ.) Durch den Zusatz von konz. HCl wird die Chlorsäure in ihrer Dissoziation stark zurückgedrängt. Bei großem Überschusse an konz. HCl, also im Falle die Chlorsäure zum großen Teile im undissoziierten Zustande vorhanden ist, ist die Rk. momentan und vollständig. Es ist also die *undissoziierte Chlorsäure*, welche durch die Halogenide reduziert wird. Das Chloration wird hingegen, zum Unterschiede vom Jodat- und Bromation, bei Ggw. von Halogenionen und Wasserstoffionen bei gewöhnlicher Temp. praktisch nicht reduziert. H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082; **16**, (1903) 317). — S. auch KOLB u. DAVIDSON (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1883) und DAVIDSON (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1047), welche die Untersuchung von DITZ fortführten und bezüglich der Art des Reaktionsverlaufes im wesentlichen zu dem gleichen Schlusse, wie DITZ u. MARGOSCHES gelangten. Vgl. diesbezüglich auch H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1516), KOLB (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1693) und DITZ (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 66). — Setzt man zu einer schwach angesäuerten Lsg. von $KClO_3$ und KBr (die nur sehr langsam Br entwickeln) etwas Vanadisalz (vgl. Bd. III, 2, S. 76), so scheidet sich momentan Br aus. LUTHER (*Vortrag auf der XIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft*, Ref. *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 630). — BRAY (*J. of. Phys. Chem.* **7**, 92; *C.-B.* **1903** I, 907) untersuchte die Geschwindigkeit der Rk. zwischen $KClO_3$, KJ und HCl bei 30°: Die Geschwindigkeit der Jodabscheidung in den Lsgg. ist proportional der

Konz. des Chlorats und dem Quadrate der Konz. der Wasserstoffionen, außerdem ist sie eine lineare Funktion der Konz. des Chlorions und der des KJ. Die stattfindenden Vorgänge können im wesentlichen durch die Gleichungen $ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} = ClO_2H + HOCl$ und $ClO_3' + J' + 2H^{\cdot} = ClO_2H + JOH$ dargestellt werden; auf diese Vorgänge folgt dann die augenblickliche Oxydation von HJ durch $HClO_2$, HOCl und HOJ. Die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich bei einer Temperatursteigerung von 8.6°. — Es konnte ferner wahrscheinlich gemacht werden (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 569; *Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 217), daß die Reduktion der $HClO_3$ mit primärer B. der Chloritstufe erfolgt. Jedenfalls existiert bei kleiner Cl'-Konz. das Gleichgewicht: $2H^{\cdot} + ClO_3' + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$. Vermutlich erfolgt zuerst die Rk. $ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} = HClO_2 + HOCl$ und dann die sehr rasch verlaufende Rk. $HClO_2 + HOCl = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$. Bei der Rk. zwischen $HClO_3$ und konz. HCl (bei 60°) wurde die B. von 1 Teil ClO_2 auf 2000 Vol. Cl gefunden. Bray. — Die Rk. zwischen $KClO_3$-, KJ-Lsg. und ${}^1/_1$ n-H_2SO_4 ist abhängig von der H-Ionen-Konz. J. Mac Crae (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 225; *C.-B.* **1904** I, 75): Gesättigte Lsgg. von $KClO_3$ wurden mit kleinen und größeren Mengen J in Gefäßen eingeschlossen. Es trat Färbung der Lsg. (durch Auflösung von J) ein; es dürfte also eine Rk. stattfinden, bei welcher Jodionen gebildet werden, die alsdann das J veranlassen, in Lsg. zu gehen. Mac Crae. (Vgl. unter 4.) S. auch J. M. Bell (*J. of. Phys. Chem.* 7, 61; *C.-B.* **1903** I, 911). — Nach J. Sand (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 465) ist die B. von Cl_2 aus $HClO_3$ und HCl im Prinzipe umkehrbar nach dem Schema: $ClO_3' + 6H^{\cdot} + 5Cl' \rightleftarrows 3Cl_2 + 3H_2O$. Die Chlorbildung ist der ersten Potenz der Chloratkonzentration proportional; man hat es mit einer quinquimolekularen Rk. zu tun. — Letzteres erscheint anfechtbar. Bray (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 217). Nach Luther u. Mac Dougall (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 477) sind, da das entstehende Cl verzögernd wirkt, die Schlüsse Sand's unrichtig. Die bei 75° durchgeführten Versuchsreihen ergeben, daß bei der Rk. intermediär wahrscheinlich das von Bray (s. oben) untersuchte Gleichgewicht eine Rolle spielt. — Über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $FeCl_2$, $KClO_3$ und HCl s. A. A. Noyes u. Wason (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 210).

11. *Gegen PCl_5.* — PCl_5 greift $KClO_3$ in der Kälte wenig, bei höherer Temp. heftig an, bildet $POCl_3$ und ein dunkelgelbes Gas, welches beim Erhitzen nicht explodiert und mit Kalilauge $KClO_3$, KOCl und KCl bildet. H. Schiff (*Ann.* **106**, (1858) 116). Mischt man zu 3 Mol. gepulvertem $KClO_3$ 1 Mol. PCl_5, so schmilzt das Gemenge, erwärmt sich, entwickelt ein häufig detonierendes Gas, vielleicht unterchlorige Säure oder ClO_2, dann bald Cl und hinterläßt KCl mit $POCl_3$. Baudrimont (*Compt. rend.* **51**, 823; *J. B.* **1860**, 75).

12. *Gegen HNO_3.* — HNO_3 von 1,405 spez. Gew. löst $KClO_3$ ohne Färbung. Millon. Überschüssige konz. HNO_3 mit Alkalichloraten zur Trockne erhitzt, entwickelt ein Gemenge von 6 Vol. Chlorgas auf 13 Vol. Sauerstoffgas und hinterläßt 3 Mol. Nitrat auf 1 Mol. Perchlorat. Penny (*Ann.* **37**, (1841), 203). — Enthält die HNO_3 salpetrige Säure, so färbt sie sich auf Zusatz von $KClO_3$ gelb. Dieselbe Färbung bewirken in der HNO_3 vorhandene HCl, dem $KClO_3$ beigemengtes Chlorid, überhaupt sämtliche Stoffe, welche salpetrige Säure erzeugen. Millon. Vgl. Chlorige Säure, S. 132, auch Millon (*J. Pharm.* **29**, 184). Überschüssige salpetrige Säure erzeugt Chlorwasserstoffsäure. Toussaint (*Ann.* **137**, (1866) 114). — Konz. HNO_3 wirkt auf Chloratlsg. nicht ein. Durch rote rauchende HNO_3 oder durch konz. HNO_3 unter Druck erfolgt quanti-

tative Reduktion. JANNASCH u. JAHN (*Ber.* **38**, (1905) 1576). — Säuert man verd. wss. Lsg. von $KClO_3$ mit HNO_3 an und setzt etwas $NaNO_2$ zu, so wird das Chlorat vollständig in 10 Minuten zu Chlorid reduziert. SCHOLTZ (*Arch. Pharm.* **243**, 353; *C.-B.* **1905** II, 570).

13. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel und Säuren.* — Chlorate sind ohne Einw. auf Hydroxylamin; bei Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 erfolgt Entzündung. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 18; *J. B.* **1892**, 580). Hydroxylamin, Phenylhydrazin, phosphorige und unterphosphorige Säure zersetzen $HClO_3$ nicht. (Unterschied von HJO_3 und $HBrO_3$) VITALI (*Boll. chim. Farm.* **37**, 545; **38**, 201; *J. B.* **1899**, 397). — Nach JANNASCH u. JAHN (*Ber.* **36**, (1905) 1576) wird Chlorat durch Hydrazinsulfat in alkalischer Lsg. nicht reduziert. Weitere Angaben betreffen das Verhalten zu Ameisensäure, Aldehyd, Hydroxylaminsulfat. — Die Oxydation von Hydrazinsulfat durch $KClO_3$ verläuft bei Ggw. von H_2SO_4 gemäß: $4N_2H_4,H_2SO_4 + 4O = 2N_3H + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 4H_2O$. Innerhalb gewisser Grenzen richtet sich die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure direkt nach der Menge der vorhandenen H_2SO_4 und umgekehrt nach dem Überschusse von $KClO_3$. Unter günstigen Verhältnissen stellt sich die Ausbeute auf mehr als 23 % der der Gleichung entsprechenden theoretischen Menge. A. W. BROWNE (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 969). — Über die Zers. von Chloratlsgg. durch Oxalsäure s. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **31**; (1879) 299), bei Ggw. von H_2SO_4 und $MnSO_4$ s. DÉBOURDEAUX (*Compt. rend.* **138**, (1904) 147). — Über die Einw. von $KClO_3$ auf Oxalsäure s. auch CALVERT u. DAVIES (*Chem. Soc. Qu. J.* **11**, 193; *J. B.* **1858**, 101). — Auch Phosphorsäure, Arsensäure, Citronensäure und Weinsäure zersetzen in der Hitze die Chlorate; As_2O_3, Essigsäure und Benzoesäure wirken nicht zersetzend. CHENEVIX. — Setzt man zu reinem $KClO_3$ nur kleine Mengen einer organischen Säure, so erfolgt schon in der Kälte, noch schneller in der Wärme, Entw. von Cl. Am wirksamsten erwies sich in dieser Beziehung die Weinsäure, welche in Mengen von 0.05 % noch deutliche Chlorentwicklung hervorruft. Dann folgen mit immer schwächer werdender Wirkung auf $KClO_3$ Citronensäure, Essigsäure und Kohlensäure. Die Chlorentwicklung findet nur bei Ggw. einer, wenn auch geringen Menge Feuchtigkeit statt. Die organischen Säuren machen $HClO_3$ frei, diese zerlegt sich in $HClO_4$, Cl und O. HARKINS (*Pharm. J. Trans.* [3] **19**, 775; *C.-B.* **1889** I, 740; *J. B.* **1889**, 357). — Kochende wss. Chloratlsgg. oxydieren $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$. STELLING (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 32). Über die Oxydation von $FeSO_4$ durch $KClO_3$ s. HOOD (*Phil. Mag.* [5] **20**, 223; *J. B.* **1885**, 117). — $SnCl_2$ wird nicht oxydiert. — Bei der Anilinschwarzbildung wird $HClO_3$ von den niederen Oxydationsstufen des V primär quantitativ zu ClO_2 reduziert. LUTHER (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 630).

14. *Gegen Farbstofflösungen.* — Die wss. Lsg. der Chlorate zerstört nicht die Pflanzenfarben, außer bei Ggw. von freier Säure. — Die Lsg. der Chlorate in nicht zu viel W. mit Lackmustinktur, dann mit konz. H_2SO_4 kalt versetzt, zerstört die Farbe, VOGEL JUN., ihre mit Schwefelsäure versetzte wss. Lsg. entfärbt in der Wärme die Indigolösung. ORFILA. Wenig schweflige Säure zu dem Gemisch von wss. Chlorat und Indigolösung gefügt, bewirkt schon in der Kälte Entfärbung. FRAMBERT (*J. Pharm.* [3] **32**, 396; *J. B.* **1857**, 578).

15. *Zersetzung durch Licht.* — Während Lsgg. von Chloraten im Sonnenlicht ziemlich beständig sind, werden sie in beträchtlichem Umfange durch den durch Glas absorbierbaren Teil des ultravioletten Spektrums beeinflußt.

Die Lsgg. sämtlicher Chlorate derselben Konz. werden gleich schnell reduziert. Dasselbe gilt für die Bromate, doch ist die Reduktionsgeschwindigkeit bei Chloraten und Bromaten verschieden. Eine Variation der Konz. zwischen $^1/_2$- und $^1/_{50}$-n. beeinflußt den Umfang der Reduktion nicht in merkbarer Weise. Die aus 3 ccm der Lsg. bei 10 Minuten langer Expositionsdauer gebildete Menge Chlorid entsprach in allen Fällen 0.80 cc. $^1/_{200}$-n. $AgNO_3$-Lsg. Die reduzierte Menge Chlorat ist genau proportional der Expositionsdauer. Durch die Ggw. von Zucker wird die Reduktion beschleunigt. W. H. Ross (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 786; *C.-B.* **1907** II, 488).

16. *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Vgl. S. 144 bei B. und Darst. der Chlorate und S. 158 Perchlorate, Darst.

VIII. *Anwendung der $HClO_3$ und der Chlorate.* — Freie $HClO_3$ bei Ggw. von HCl wurde an Stelle von $KClO_3$, Jeserich (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 471) zur Zerstörung von Leichenteilen empfohlen. Über die Verwendung in der Analyse s. auch Bernard (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, 81; *C.-B.* **1906** I, 1220). — $KClO_3$ und $Ba(ClO_3)_2$ werden in der Feuerwerkerei, $KClO_3$ in der Zündhölzchenindustrie, zur Darst. von O (und Cl) im Laboratorium, in der analytischen Chemie, und zur Herst. von Sprengstoffen (s. Street (*D. R.-P.* 117051 (1898), 118102 (1898); *C.-B.* **1901** I, 212, 552); Castroper Sicherheitssprengstoff A.-G. (*D. R.-P.* 183355 (1905), *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 216) verwendet. Früher wurde $KClO_3$ auch als Arzneimittel angewendet. — Platner (*Elektrochem. Z.* **5**, 150; *J. B.* **1898**, 166) beschreibt ein Element, in dem eine Chloratmischung als Depolarisationsmasse angewendet wird. — Vgl. auch F. Leblanc (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 323; *J. B.* **1872**, 120). — $KClO_3$ wird ferner als Oxydationsmittel in der Theerfarbenindustrie und in der Färberei verwendet. Über die Verwendung der Chlorate im Indigoätzdruck s. Radkiewicz (*Ztschr. Farbenind.* **5**, 422; *C.-B.* **1907** I, 1000); von $KClO_3$ als Urtitersubstanz in der Jodometrie s. H. Ditz u. Margosches (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 317); C. Friedheim (*Leitfaden f. d. quantitative chemische Analyse, Berlin* **1905**, 114).

IX. *Physiologische Wirkung der Chlorate.* — Chlorate wirken auf den tierischen Organismus vergiftend ein. S. Brouardel u. L'Hôte (*C.-B.* **1882**, 73; *J.-B.* **1882**, 1223); Stokvis (*Arch. exp. Pathol.* **21**, 168; *J. B.* **1886**, 1862); Marchand (*Arch. exp. Pathol.* **22**, 201; **23**, 273, 347; *J. B.* **1887**, 2346); Marchand und Cahn (*Arch. ex. Pathol.* **24**, 180; *J. B.* **1888**, 2444); Falck (*C.-B.* **1889** b, 344; *J. B.* **1889**, 2186); Riess (*Ber.* **22**, 29; *J. B.* **1889**, 2187); Mathews (*Am. J. of Physiol.* **11**, 237; *C.-B.* **1904** II, 910); v. Limbeck (*Arch. Pathol.* **26**, 30); Ercklentz (*Pflügers Arch.* **91**, 565; *C.-B.* **1902** II, 1065). — Über die giftige Wirkung von Chlorat auf Pflanzen s Vandervelde (*Chem. Weekblad* **1**, 410; *C.-B.* **1904** I, 1500).

X. *Analytisches.* I. *Nachweis von Chlorsäure und Chloraten.* — Außer den beim chemischen Verhalten von Chlorsäure und Chloraten angegebenen Rkk. sind noch die folgenden für Chlorate charakteristisch: Ihre wss. Lsgg. werden durch kein schweres Metallsalz gefällt, namentlich nicht durch Silbersalze. — Durch Cu-Drehspäne und H_2SO_4 färbt sich die Lsg. grün. Fourmont (*Pharm. J. Trans.* [3] **15**, 446; *J. B.* **1884**, 1565). In H_2SO_4 gelöstes Diphenylaminsulfat färbt sich durch Chlorate intensiv blau. Laar (*Ber.* **15**, (1882) 2086). (HOCl, HJO_3, $HBrO_3$ geben die Rk. auch.) S. auch Alvarez (*Chem. N.* **91**, 155; *C.-B.* **1905** I, 1434). — Chlorate färben eine schwefelsaure Lsg. von Brucinsulfat lebhaft orangerot. — Über den Nachweis von Chloraten (und Bromaten) mit Hilfe von Strychnin: Fages (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, (1900) 441; *C.-B.* **1901** I, 202). S. auch Woodruff (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 156; *J. B.* **1897**, 1722). Eine wss. Resorcinlsg. gibt mit Chlorat und H_2SO_4 eine Grünfärbung (Bromate zeigen die Rk. nicht). Denigès (*J. Pharm. Chim.* [6] **2**, 400; *J. B.* **1895**, 2741). — Über den Nachweis von Chlorsäure s. auch Brouardel u. L'Hôte (*C.-B.* **1882**, 73; *J. B.* **1882**, 1223); de Koninck (*Bull. de l'association belge des Chimistes* **16**, 94; *C.-B.* **1902** II, 14); A. Longi (*Gazz. chim. ital.* **13**, 468; *J. B.* **1883**, 1540). — Über den Nachweis von Chloraten im Harn s. Hildebrandt (*Vierteljahrschr. f. Ger. Med. u. öffent. Sanitätswesen* **32**, 81; *C.-B.* **1906** II, 1880). — Über den Nachweis von HNO_3 neben $HClO_3$ bzw. $HClO_3$ neben HNO_3 s. Friedheim (*Einf. in. d. chem. Analyse* **1894**, 251). — S. auch Treadwell (*Analytische Chemie* I, (1904) 321).

II. *Quantitative Bestimmung.* (Vgl. auch bei Hypochloriten, S. 131.) — 1. *Gewichtsanalytisch.* — Man reduziert das Chlorat zu Chlorid und bestimmt dieses durch $AgNO_3$. F. Becker (*Dingl.* **243**, (1881) 499; *Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 94); Fleissner (*Monatsh.* **1**, (1880) 313); Thorpe (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 541); Bothamley u. Thompsen (*J. Chem. Soc.* **53**, 159; *J. B.* **1888**, 2529); Brouardel u. L'Hôte (a. a. O.); Hendrixson (*Am. Chem. J.* **32**, 242; *C.-B.* **1904** II, 1166), (auch für $HBrO_3$); Jannasch u. Jahn (*Ber.* **38**, (1905) 1576).

S. auch C. STELLING (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 32); R. FRESENIUS (*Quantitative Analyse* 6. Aufl. **1**, 534); THORPE u. HERBERT-ECCLES (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 220).

2. *Maßanalytische Methoden.* — (Vgl. auch bei Hypochloriten die Methoden unter IV, S. 131.) α) *Mit $FeSO_4$ und $KMnO_4$.* — LUNGE (*Sodaindustrie* **3**, 455, *Taschenbuch f. d. Sodaindustrie* **1900**, 201); PHELPS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **17**, 201: *C.-B.* **1904** I, 1104). — β) *Chlorometrisch.* (Destillationsmethode.) TOPF (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 295); DE KONINCK u. NIHOUL (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 477); WOHLWILL (*Z. Elektrochem.* **5**, (1898) 63); MC. GOWAN (*J. Chem. Soc.* **61**, 87: *J. B.* **1892**, 2498). S. auch ROSE-FINKENER (*Analyt. Chemie* 6. Aufl. **2**, 612); FINKENER (*Dingl.* **276**, (1890) 479); DOBROSSERDOW (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **2**, 150; *C.-B.* **1907** I, 1219). — γ) *Jodometrisch.* — H. DITZ (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 727). S. auch E. FELLI (*Bull. Soc. Mulhouse* **1900**, 153; *C.-B.* **1900** II, 753); KOLB u. DAVIDSON (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1883). — δ) *Sonstige Methoden.* — GOOCH u. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, 220; *J. B.* **1891**, 2421, **1893**, 2054); THORPE (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 541; *J. B.* **1883**, 913); DACHIN (*Pharm. C.-H.* **38**, 795; *J. B.* **1897**, 489); CHARLOTTE F. ROBERTS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, 231; *J. B.* **1893**, 2071), neben HNO_3); DEBOURDEAUX (*Compt. rend.* **138**, 147; *C.-B.* **1904** I, 610), (auch für $HBrO_3$ und HJO_3); L. W. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 756; *C.-B.* **1903** II, 682); H. BRUNNER (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **42**, 225, 237; *C.-B.* **1904** I, 1622; II, 151), (auch für $HBrO_3$ und HJO_3); ROBERTO u. RONCALI (*L'Industria Chimica* **6**, 178; *C.-B.* **1904** II, 616); SCHOLTZ (*Arch. Pharm.* **243**, 353; *C. B.* **1905** II, 570); COULERU (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1072).

F. Sog. Chlorochlorsäure. Cl_6O_{13}.(?) — Sog. Euchlorin.

Die erstere, von MILLON angeblich dargestellte und näher beschriebene Verb. (vgl. 6. Aufl. I, 2, 373) existiert nach PEBAL (*Ann.* **177**, (1875) 1) nicht. — Das von DAVY beschriebene *Euchlorin* (vgl. ebendort) ist nach PEBAL ein Gemenge von ClO_2 und freiem Chlor.

G. Chlorheptoxyd. Cl_2O_7.

$HClO_4$ wird mit P_2O_5 in eine Kältemischung gebracht und nach eintägigem Stehen auf 85° erwärmt; es destilliert Chlorheptoxyd. — Farbloses, sehr flüchtiges Öl, Sdp. 82°, kann ohne Gefahr bei gewöhnlichem Druck destilliert werden, zersetzt sich beim Stehen unter Grünfärbung. Explodiert mit großer Heftigkeit durch Schlag oder bei Berührung mit einer Flamme. Mit J bildet es anscheinend Jodheptoxyd. A. MICHAEL u. CONN (*Am. Chem. J.* **23**. (1900) 10; *C.-B.* **1900** II, 10).

H. Perchlorsäure. $HClO_4$.

Überchlorsäure.

I. *Vorkommen.* — Findet sich als Salz im Chilisalpeter.

II. *Bildung.* — 1. Bei der Einw. des elektrischen Stroms auf wss. HCl oder wss. Cl, RICHE, und als Kaliumsalz bei der Einw. des Stromes auf wss. oder mit H_2SO_4 versetztes KCl, auch auf wss. trichlormethylschwefligs. Kalium. KOLBE (*Ann.* **64**, 236; *J. B.* **1847** u. **1848**, 328). Vgl. S. 97 bei HCl. — 2. In gleicher Weise aus wss. ClO_2, STADION, (vgl. S. 136); aus diesem auch bei der Zers. im Lichte. MILLON. — 3. Bei der Dest. von wss. Chlorsäure, SERULLAS, oder bei längerem Stehen ihrer wss. Lsg. neben konz. H_2SO_4. MILLON. — 4. Bei der Zers. von Choraten, namentlich von

$KClO_3$, durch Elektrolyse, durch H_2SO_4, Stadion, durch HNO_3, Penny, oder durch Erhitzen. Serullas. (Vgl. S. 145.) — 5. $HClO_4$ oder das entsprechende Salz derselben entsteht beim Einleiten von ozonisierter Luft in eine Lsg. von HOCl oder eines Salzes derselben. Fairly (*Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science* 57 u. 58; *J. B.* **1874**, 210).

III. *Darstellung.* 1. *Der wss. Säure.* — Man erhitzt aus 1 kg Flußspat bereitete wss. H_2SiFl_6 mit 600 g $KClO_3$, dekantiert nach dem Erkalten die klare Fl., engt sie durch Kochen ein, entfernt das wieder abgeschiedene K_2SiFl_6 und wiederholt dieses, bis sich dichte weiße Dämpfe von $HClO_4$ zeigen. Der Rest der Lsg. wird destilliert, das Destillat mit Hilfe von Silberperchlorat von HCl, durch $Ba(ClO_4)_2$ von H_2SO_4 befreit und rektifiziert. Die so erhaltene Fl. ist wss. $HClO_4$. Wird dieselbe mit ihrem vierfachen Vol. konz. H_2SO_4 in einer Retorte auf 110° erhitzt, so entwickeln sich weiße, leicht verdichtbare Dämpfe von $HClO_4$, welche sich als gelbe Fl. ansammeln, und denen bei bis auf 200° steigender Temp. dicke Öltropfen wss. Säure folgen. Beide Destillate vereinigen sich beim Zusammentreffen zu Perchlorsäurekristallen, welche man von reichlich mit übergerissener H_2SO_4 durch Rektifizieren befreit. Auch hierbei treten ähnliche Erscheinungen ein: es wird gegen 110° Perchlorsäurehydrat erhalten, welches sich mit der gegen 200° nachfolgenden wss. Säure oder mit zugesetztem W. zu Unterchlorsäurekristallen vereinigt. Roscoe. — Schon Serullas erhielt durch Dest. von wss. $HClO_4$ mit 4 bis 5 Vol. konz. H_2SO_4 Perchlorsäurekristalle, nicht aber das Perchlorsäurehydrat; ebenso Weppen (*Ann.* **29**, (1839) 318) durch Dest. von 1 T. $KClO_4$ mit 4 T. konz. H_2SO_4. Nach letzterer Methode, aber unter Zusatz von W., stellen Stadion u. Nativelle (*J. Pharm.* **28**, 498; *J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 405) wss. $HClO_4$ dar. O. Henry (*J. Pharm.* **25**, 268; *Ann.* **31**, (1839) 345) gewinnt diese durch Zerlegung von Baryumperchlorat mit verd. H_2SO_4. S. auch A. Perry (*Monit. scient.* [3] **7**, 767; *J. B.* **1877**, 213). — $KClO_4$ wird durch mäßiges Erhitzen von $KClO_3$, Extraktion mit k. W., wobei hauptsächlich KCl gelöst wird, und Umkristallisieren des Rückstands aus w. W. dargestellt und kann dann als Ausgangsprod. für die Darst. von $HClO_4$ dienen. Serullas. S. auch Caspari (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 68). — Zur Darst. von $HClO_4$ wird $KClO_4$ in der siebenfachen Menge w. W. gelöst, mit H_2SiFl_6 im geringen Überschusse versetzt, eine Stunde erhitzt, die abgekühlte Fl. filtriert und unter Zusatz von H_2SiFl_6 mit W. gekocht. Die klare Säurelsg. wird auf dem Wasserbade möglichst konz., beim Erkalten scheidet sich das K_2SiFl_6 und etwas $KClO_4$ aus. Aus der mit dem gleichen Vol. W. verd. Lsg. entfernt man durch Zusatz von $BaCl_2$ im geringen Überschusse geringe Mengen von H_2SiFl_6. Durch Eindampfen der klar abgesetzten Lsg. bis zur beginnenden Entw. weißer Perchlorsäurenebel, Verdünnen der k. Lsg. mit W., Zusatz von etwas H_2SO_4 und Filtration nach mehrtägigem Stehen erhält man die nur wenig verunreinigte $HClO_4$. Caspari.

2. *Der wasserfreien Säure.* — Durch Dest. von 1 T. $KClO_4$ mit 4 T. H_2SO_4 erhalten: Man erhitzt, solange das Übergehende noch in der Vorlage erstarrt, schmilzt und rektifiziert die erhaltenen Kristalle, wobei man bis auf 110° so lange erhitzt, als eine bewegliche Fl. übergeht und aufhört, wenn sich im Halse der Retorte Kristalle zu bilden beginnen. Roscoe (*Ann.* **124**, (1862) 124). — Nach D. A. Kreider (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **49**, 443; *J. B.* **1895**, 509) wird durch Erhitzen von $NaClO_3$, (nach $2NaClO_3 = NaCl + NaClO_4 + O_2$), Eindampfen des Rückstandes mit konz. HCl zur Trockne, Extraktion mit konz. HCl, Filtration von ausgeschiedenem NaCl und Behandlung mit 97%igem A., in welchem sich nur $NaClO_4$ löst, $NaClO_4$ dargestellt. Mit konz. HCl entsteht nun $HClO_4$ und NaCl, letzteres ist unl. und wird entfernt. Durch Dest. der erhaltenen $HClO_4$ im Vakuum kann man eine ganz reine Säure erhalten. — Nach Vorländer u. v. Schilling (*Ann.* **310**, (1900)

369) werden zur Darst. der wasserfreien $HClO_4$ 50 g gepulvertes $KClO_4$ und 150 bis 175 g konz. H_2SO_4 (96 bis 97.5%) in einen in ein Ölbad versenkten Fraktionierkolben von etwa 300 ccm Inhalt (mit 75 cm langem Kühlrohr) gebracht und unter vermindertem Druck destilliert. Zwischen der mit Eis und NaCl gekühlten Vorlage und der Saugpumpe schaltet man ein mit Natronkalk oder KOH gefülltes Rohr ein und dichtet den zwischen diesem Rohr und dem Kolben befindlichen Teil mittels Asbest und Wasserglas. Bei 50 bis 70 mm Druck beginnt wasserfreie Perchlorsäure überzugehen bei 135° bis 145°. Man erhitzt sukzessive bis 180° bis 190°. Der Perchlorsäuredampf kann im Vakuum weit über den von Roscoe bei gewöhnlichem Druck beobachteten Zersetzungspunkt von 92° erhitzt werden. Die durch ClO_2 gelblich gefärbte, durch H_2SO_4 verunreinigte rohe Säure wird aus dem Wasserbade rektifiziert; bei 50 bis 70 mm Druck und Badtemp. von 45° bis 65° gehen 18 bis 21 g reine, farblose Säure über. Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure wirken als schwache Säuren nicht auf $KClO_4$ ein. S. auch Michael u. Conn (*Am. Chem. J.* 23, 445; *C.-B.* **1900** II, 10). — Diese Darstellungsart wurde von van Wyk (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 1) modifiziert: Für eine Dest. wurden 100 g $KClO_4$ und 350 bis 400 g H_2SO_4 (96%) benutzt. Bei 18 mm Druck fing die Entw. der Säure schon bei 110° an, bei 50 mm bei 140°. Das Ende der Dest. wird dadurch angegeben, daß nach 1 bis 2 Stunden die Röhre im Kühler von etwas festem Hydrate verstopft wird. Zur Entfernung kleiner Mengen mitübergegangener H_2SO_4 und festen Hydrats wird ein zweites Mal destilliert. van Wyk.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Wasserfreie Säure.* $HClO_4$. — Farblose, oder bei weniger vorsichtigem Rektifizieren gelb bis bräunlich gefärbte, bewegliche, stark rauchende Fl., Roscoe; farblose Fl., van Emster (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 270). — $D.^{15.5}$ 1.782, Roscoe; $D._4^{22}$ 1.764. Die Säure erstarrt nicht beim Abkühlen mit festem CO_2. $Sdp._{56}$ 39°. Vorländer u. v. Schilling (a. a. O.). Sdp. 14° bis 17.3° (15 bis 20 mm), van Emster. — Erzeugt auf der Haut schmerzhafte und gefährliche Wunden. Roscoe. — Über das Spektrum von $HClO_4$ s. Liveing u. Dewar (*Proc. Roy. Soc.* **135**, (1883) 71); Käbitz (*Dissertation, Bonn* **1905**; vgl. Kayser (*Handbuch der Spektroskopie*).

100 T. Säure lieferten 137.76 T. Kaliumsalz und neutralisierten 76.49 T. BaO (Berechn. für $HClO_4$ = 137.91 T. $KClO_4$ und 76.12 T. BaO). Roscoe. — Vorländer bestimmte den Gehalt an $HClO_4$ in der von ihm dargestellten Säure durch Titration mit Barytwasser zu 100.0, 100.1%.

2. *Monohydrat der Perchlorsäure.* $HClO_4,H_2O$. (*Perchlorsäurekristalle.*) Roscoe. — $HClO_4$ gesteht beim Vermischen mit der richtigen Menge W. zu gelblichen Kristallen, welche im Sonnenlichte rasch farblos werden. Roscoe. (Vgl. auch unter c, 1.) Die Hydrationswärme: $HClO_4$ (fl.) + H_2O beträgt 12.6 Kal. Berthelot (*Thermochimie*, II, **1897**; Landolt-Börnstein (*Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin*, **1905**, 459). — — Mehrere Zoll lange Nadeln, Schmp. 50°, Roscoe, van Wyk; 45°, Serullas; im fl. Zustand $D.^{50}$ 1.811, Roscoe, 1.7756, van Wyk. Die geschmolzene Masse erstarrt wieder bei 49.5° bis 50° unter starker Ausdehnung. Roscoe. — Die Schmelzwärme des Monohydrats berechnet van Wyk zu 33.7 cal. pro Gramm. — Beginnt beim Erwärmen auf 110° sich zu zersetzen, bräunt sich und läßt zunächst $HClO_4$ übergehen, der bei 203° wässerige Überchlorsäure folgt. — Löst sich unter starkem Erhitzen in W.; die geschmolzene Säure entzündet Holz und Papier. Roscoe.

			Roscoe	
$HClO_4$	100.46	84.79	84.55	84.89
H_2O	18.02	15.21		
$HClO_4H_2O$	118.48	100.00		

3. *Wässerige Überchlorsäure; andere Hydrate.* — VAN WYK (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 115) hat die Schmelzkurve sämtlicher Mischungen aus wasserfreier $HClO_4$ und H_2O bestimmt. Dieselbe setzt sich zusammen aus den Schmelzkurven von 5 Hydraten, der Eiskurve und der Kurve für feste $HClO_4$. Außer dem bekannten Hydrat $HClO_4,H_2O$ wurden neu entdeckt $HClO_4,2H_2O$ (Schmp. —20.6°), $HClO_4,3H_2O$ (—47°), $HClO_4,4H_2O$ (—40°), $HClO_4,6H_2O$ (—45°). Außerdem besteht noch ein metastabiles Hydrat. (Schmp. —64°.) — Weitere Untersuchungen ergaben, daß es außer dem von SERULLAS entdeckten Hydrate $HClO_4,H_2O$ noch fünf andere Hydrate von $HClO_4$ gibt, nämlich solche mit 2, 2¹/₂ und 3¹/₂ Mol. W. und zwei verschiedene mit 3 Mol. W. auf 1 Mol. $HClO_4$. VAN WYK (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1905) 1).

Der farblose und durchsichtige Dampf der $HClO_4$ bildet an feuchter Luft dicke weiße Nebel; die fl. Säure zieht begierig W. an, zischt beim Eintropfen in W. und erhitzt sich. Auch das Perchlorsäuremonohydrat löst sich unter starkem Erhitzen in W. — Verd. wss. $HClO_4$ läßt beim Destillieren anfangs reines, dann säurehaltiges W. übergehen, bis bei 203° wss. $HClO_4$ mit 71.6 bis 72.2% $HClO_4$ als dickes Öl folgt. Dieselbe Zus. und den gleichen Sdp. hat die beim Erhitzen von Perchlorsäurekristallen bis auf 203° zurückbleibende wss. Säure. Der Säuregehalt entspricht nahezu der Formel $HClO_4,2H_2O$ (Ber. 73.63% $HClO_4$), aber auch hier wie bei anderen wss. Säuren sind Zus. und Sdp. vom Luftdruck abhängig. ROSCOE. — Auch die konz. wss. Säure zieht an der Luft noch W. an. SERULLAS.

Die möglichst konz. wss. Säure zeigt 1.65 spez. Gew., ist farblos, raucht etwas an der Luft und siedet bei 200°. SERULLAS. Sie ist ölig wie konz. H_2SO_4 und zeigt 1.72 bis 1.82 spez. Gew. NATIVELLE. — Die wss. $HClO_4$ ist geruchlos, schmeckt stark und angenehm sauer. STADION.

Für die Mischungen mit größerem W.-Gehalt als die Lsg. mit dem Maximumsiedepunkte wurde von VAN WYK das Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit beim gewöhnlichen Drucke bestimmt, für diejenige mit weniger W. die Sdpp. bei einem Drucke von 18 mm. Die Perchlorsäure selbst ist sogar bei niedrigem Drucke keine konstant siedende Fl., weil sie einen Dampf mit mehr Cl_2O_7, als sie selbst enthält, aussendet. Es wurden auch die Kurven, welche das spez. Gew. und die innere Reibung der Mischungen in bezug auf W. bei 20° und bei 50° als Funktion der Konz. angeben, bestimmt. Von einigen Mischungen ist die innere Reibung fast siebenmal so groß als die des W. Die inneren Reibungen reiner $HClO_4$ und reinen W. sind ungefähr gleich groß. VAN WYK.

Spez. Gewichte wss. Lsgg. von $HClO_4$ nach VAN WYK:

Spez. Gew. (korrigiert) 20°	Spez. Gew. (korrigiert) 50°	Gewichts-% $HClO_4$	Mol.-% $HClO_4$
1.7676	1.7098	100	100
1.7817	1.7259	98.62	92.75
1.8059	1.7531	94.67	76.15
	1.7690	90.80	63.85
	1.7756	84.81	50.0
	1.7619	81.07	43.4
1.7386	1.7023	75.59	35.67
1.6471	1.6110	68 42	27.96
1.5353	1.5007	60.38	21.44
1.4078	1.3779	50.51	15.46
1.2901	1.2649	39.73	10.56
1.1778	1.1574	27.07	6.23

Dichte und Prozentgehalt wss. $HClO_4$ (15^0 4^0), *bezogen auf den luftleeren Raum nach* van Emster (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 270):

$D._4^{15}$	% $HClO_4$	$D._4^{15}$	% $HClO_4$	$D._4^{15}$	% $HClO_4$	$D._4^{15}$	% $HClO_4$	$D._4^{15}$	% $HClO_4$
1.005	1.00	1.140	21.64	1.275	37.60	1.410	50.10	1.545	60.41
1.010	1.90	1.145	22.32	1.280	38.10	1.415	50.51	1.550	60.78
1.015	2.77	1.150	22.99	1.285	38.60	1.420	50.91	1.555	61.15
1.020	3.61	1.155	23.65	1.290	39.10	1.425	51.31	1.560	61.52
1.025	4.43	1.160	24.30	1.295	39.60	1.430	51.71	1.565	61.89
1.030	5.25	1.165	24.94	1.300	40.10	1.435	52.11	1.570	62.26
1.035	6.07	1.170	25.57	1.305	40.59	1.440	52.51	1.575	62.63
1.040	6.88	1.175	26.20	1.310	41.08	1.445	52.91	1.580	63.00
1.045	7.68	1.180	26.82	1.315	41.56	1.450	53.31	1.585	63.37
1.050	8.48	1.185	27.44	1.320	42.03	1.455	53.71	1.590	63.74
1.055	9.28	1.190	28.05	1.325	42.49	1.460	54.11	1.595	64.12
1.060	10.06	1.195	28.66	1.330	42.97	1.465	54.50	1.600	64.50
1.065	10.83	1.200	29.26	1.335	43.43	1.470	54.89	1.605	64.88
1.070	11.58	1.205	29.86	1.340	43.89	1.475	55.18	1.610	65.26
1.075	12.33	1.210	30.45	1.345	44.35	1.480	55.56	1.615	65.63
1.080	13.08	1.215	31.04	1.350	44.81	1.485	55.95	1.620	66.01
1.085	13.83	1.220	31.61	1.355	45.26	1.490	56.32	1.625	66.39
1.090	14.56	1.225	32.18	1.360	45.71	1 495	56.69	1.630	66.76
1.095	15.28	1.230	32.74	1.365	46.16	1.500	57.06	1.635	67.13
1.100	16.00	1.235	33.29	1.370	46.61	1.505	57.44	1.640	67.51
1.105	16.72	1.240	33.85	1.375	47.05	1.510	57.81	1.645	67.89
1.110	17.45	1.245	34.40	1.380	47.49	1.515	58.17	1.650	68.26
1.115	18.16	1.250	34.95	1.385	47.93	1.520	58.54	1.655	68.64
1.120	18.88	1.255	35.49	1.390	48.37	1.525	58.91	1.660	69.02
1.125	19.57	1.260	36.03	1.395	48.80	1.530	59.28	1.665	69.40
1.130	20.26	1.265	36.56	1.400	49.23	1.535	59.66	1.670	69.77
1.135	20.95	1.270	37.08	1.405	49.68	1.540	60.04	1.675	70.15

Die Bestimmungen der D. erfolgte mit einem Sprengel'schen Pyknometer. Der Gehalt der Säurelsgg. wurde durch Titration mit $^1/_5$-n. Barytlauge und Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Die Angaben von van Wyk, auf 15^0 interpoliert, weichen bis zu 0.25% im Säuregehalt ab. Trägt man die Resultate graphisch auf, so erhält man eine Kurve für die Beziehungen zwischen D. und Prozentgehalt der wss. $HClO_4$-Lsgg., die aus zwei Ästen zusammengesetzt ist. Von 1 bis ca. 53% verläuft sie als eine schwach gegen die Abscissenachse gekrümmte Linie, oberhalb 53% stellt sie eine Gerade dar. van Emster.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{d_1 - d_2}{d_2(t_2 - t_1)}$ *nach* van Emster:

Für Lsg. mit % $HClO_4$	zwischen 15—30°	15—50°
11.14		0.0004432
35.63	0.0006318	0.0006439
55.63	0.0007743	0.0007648
69.81		0.0007440

In der Nähe von 55% Säure zeigt der Ausdehnungskoeffizient ein Maximum. van Emster.

Siedepunktsbestimmungen nach van Wyk:

Mol. % $HClO_4$ in der Fl.	Gew. % $HClO_4$ in der Fl.	Mol. % $HClO_4$ im Dampfe	Gew. % $HClO_4$ im Dampfe	Anfangs-Siedepunkt
31.96	72.4	31.96	72.4	203°
29.53	70.06	10.71	40.11	198.7
25.1	65.2	1.16	6.06	181.2
22.05	61.2	0.20	0.9	162.3
18.97	56.65			148.0
15.54	50.67			132.4
10.23	38.90			114.8
5.42	24.23			105.8
0.0	0.0	0.0	0.0	100

Mischungen mit 61.2 % $HClO_4$ geben also einen Dampf ab mit nur 1 % Säure. Der Maximalsiedepunkt (203°) stimmt mit dem Wert von ROSCOE überein. VAN WYK.

Das molekulare Leitungsvermögen (m) der Lsgg. von $HClO_4$ in v Litern ist nach OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 433):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	79.1	82.2	84.6	86.2	88.1	89.2	89.7	89.9	89.8	89.8	89.3	87.8

Maximum von m ist 89.9.

$HClO_4$ ist eine der stärksten Säuren; $HClO_3$, $HClO_4$ und HNO_3 stehen sich sehr nahe. OSTWALD.

Die *Bildungs- und Zersetzungswärmen* der $HClO_4$ und ihrer Salze, neben den Wärmekapazitäten und Verdünnungswärmen der $HClO_4$-Lsg. bestimmte BERTHELOT (*Compt. rend.* **93**, (1881) 240, 291):

$Cl + O_4 + H = HClO_4$ (fl.) . . . . + 19100 cal.
$Cl + O_4 + H + W. = HClO_4$ (verd.) . . . . + 39350 cal.
$HClO_4$ (fl.) = HCl-(Gas) + O_4 . . . . + 2900 cal.
$HClO_4$ (fl.) = Cl + 7/2O + 1/2H_2O-(Gas) . . . . + 9900 cal.
$HClO_4$ (fl.) = Cl + 7/2O + 1/2H_2O (fl.) . . . . + 14900 cal.
$HClO_4$ (verd.) = HCl (verd.) + O_4 . . . . 0 cal.
$HClO_4$ (verd.) = Cl-(Gas) + 7/2O + 1/2H_2O (fl.) . . . . —4900 cal.

Die *Verdünnungswärme* der wasserfreien Säure mit fl. H_2O ist 20.300 cal., also ebensogroß, wie bei P_2O_5. — *Neutralisationswärme.* — $HClO_4$ (verd.) + 1/2BaO verd. . . . . +13800 cal. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, 4; *J. B.* **1878**, 94). — ($NaOHaq.,ClO_4Haq.$) = 14080 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **1**, 243). S. auch BERTHELOT über die Verdünnungswärmen bei verschiedenen Konzz., die spez. Wärme und Mol.-Wärme von Überchlorsäurelsgg. — Die Bildungswärme des ClO_4-Ions beträgt —39 Kal. W. OSTWALD (*Grundriß d. allgem. Chemie* **1899**, S. 281).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Der wasserfreien Säure.* — Nach VORLÄNDER u. v. SCHILLING (*Ann.* **310**, (1900) 369) zersetzt sich die wasserfreie Säure allmählich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung. Die Lsg. in Chlf. färbt sich an der Luft gelb unter B. des Monohydrats; beim Aufgießen der Lsg. auf P_2O_5 erfolgt heftige Explosion. — Die Säure färbt sich beim Aufbewahren dunkel, explodiert aber nicht. MICHAEL u. CONN (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 445). — Färbt sich beim Aufbewahren selbst im Dunkeln und zersetzt sich nach 1 bis 2 Wochen plötzlich unter Explosion. Nicht ohne Zersetzung destillierbar; wird bei 72° dunkler, bei 92° entweichen dicke weiße Dämpfe, gelbes, wie ClO_2 riechendes Gas, auch destillieren wenige Tropfen einer dunklen, wie Br aussehenden Fl. mit 94.77 % $HClO_4$; bei weiterem Erhitzen trat heftige, die Vorlage zerschmetternde Explosion ein; die rückständige farblose Fl. erstarrte beim Erkalten zu weißen Kristallen mit 87.76 % $HClO_4$. — Ein Tropfen $HClO_4$ explodiert mit Holzkohle fast so heftig, wie Chlorstickstoff; er explodiert unter Feuererscheinung mit Papier und Holz, auch einmal unter Zerschmetterung des Tiegels mit absolutem A., während in anderen Fällen sich beide unter Erwärmen und B. von Äthyläther ruhig mischten. Auch mit wasserfreiem Ae. explodiert die Säure heftig; Perchlorsäureäther wird weder durch Ae., noch durch A. erzeugt. ROSCOE (*Ann.* **124**, (1862) 124). $HClO_4$ kann mit k. absolutem A. ohne Explosion gemischt werden und bildet anscheinend einen Ester, vom Benzol wird sie unter Abscheidung einer kohligen Substanz reduziert. MICHAEL u. CONN. — $HClO_4$ ist unl. in CCl_4 und Benzol und reagiert heftig damit. Von wesentlichem Einfluß auf die Haltbarkeit der rohen Säure sind Konz. und Menge der angewendeten H_2SO_4. VORLÄNDER u. v. SCHILLING. — Mit J bildet $HClO_4$ eine weiße Substanz, die beim Erkalten J abgibt und HJO_3 hinterläßt. MICHAEL u. CONN.

2. *Der wässerigen Säure.* — Die wss. $HClO_4$ rötet Lackmus, ohne es zu bleichen, und wird weder durch Sonnenlicht, noch durch H_2S, SO_2 oder

HCl zersetzt. Stadion. Sie wird durch J (und Br) um so leichter zersetzt, je konz. sie ist, beim Erwärmen und Anwendung schwefelsäurehaltiger Perchlorsäure entsteht endlich HJO_3 (*Pogg.* **138**, (1869) 406) oder (nach *J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 190) Perjodsäure (und Perbromsäure). Kämmerer. Die wss. Säure zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit salpetriger Säure, Toussaint (*Ann.* **137**, (1866) 114) oder Chlorwasserstoffsäure. — $HClO_4$ wird durch rauchende HNO_3 zersetzt. Winteler (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 75). — Mit der konz. Säure getränktes Papier entzündet sich nicht von selbst, zeigt aber beim Berühren mit einer glühenden Kohle Funkensprühen und Verknistern. Papier, in den Dampf der kochenden Säure gehalten, entzündet sich lebhaft. Serullas. — Die konz. wss. Säure bildet beim Destillieren mit A., Äthyläther und Weinöl. Weppen. — S. auch chemisches Verhalten der Perchlorate, S. 159.

VI. *Konstitution.* — Nach Blomstrand (*Ber.* **16**, (1883) 183) wäre die Formel $\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\!\!>\!Cl-O-H$ anzunehmen. Vgl. auch Vorländer (*Ber.* **34**, (1901) 1632). S. auch S. 73 bei Wertigkeit des Chlors und S. 141 bei Konstitution der Chlorsäure.

VII. *Perchlorate.* — Die Perchlorsäure ist eine starke *einbasische* Säure, welche normale Salze, $MOClO_3$, mit PbO auch basische Salze bildet. Doppelsalze oder (andere) basische Salze werden nicht erhalten. P. Groth. — Nach Kämmerer ist Roscoes wss. Säure mit 71.6 bis 72.2% $HClO_4$ *Orthoperchlorsäure*, $OCl(OH)_5$, der fünfbasischen Orthoperjodsäure entsprechend.

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Neutralisation der Säure mit den entsprechenden Basen. — 2. Durch Lsg. der Metalle in der wss. Säure (ZnO- und FeO-Salz). — 3. $KClO_4$ wird aus dem $KClO_3$ durch Erhitzen erhalten. Vgl. S. 145 Chlorate. Über die B. von Baryumperchlorat aus Baryumchlorat s. Potilitzin (*Ber.* **20**, (1887) 769). — 4. Durch *Elektrolyse von Chloratlsg.* — In saurer, wie in neutraler Lsg. läßt sich Chlorat zu Perchlorat oxydieren. Bei nicht zu geringen Stromdichten kann man mit steigender Konz. der Lsg. immer bessere Stromausbeuten erzielen. Wegen der größeren Löslichkeit in k. W. ist $NaClO_3$ zur elektrolytischen Darst. der Perchlorate geeigneter. Die unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden ist untunlich, weil die als Zwischenprod. auftretenden Chlorate ja nur in alkalischer Lsg. mit Erfolg elektrolytisch gewonnen werden können. F. Foerster (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 386). Vgl. elektrolytische Chloratdarst., S. 142. — Den Einfluß der Konz. des Elektrolyten, der Stromdichten, der Temp. und des Elektrodenmaterials auf die elektrolytische Darst. von Perchloraten (und Chloraten) hat untersucht: F. Winteler (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 89; *Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 635). Unter Bedingungen, die eine reichliche Perchloratb. begünstigen, tritt an der Anode ein Gas auf, das er für eine besondere Sauerstoffmodifikation, und zwar für das Antozon von Schönbein u. Meissner (vgl. Bd. I, 1, S. 46) ansieht. Dieselben Umstände, welche die B. von Chlorat und Chlorid begünstigen, z. B. Zusatz von Bichromat, begünstigen auch die Perchloratbildung. Zusatz von NaCl befördert, Zusatz von NaOH verringert die Perchloratbildung. Winteler. — Perchlorat entsteht von selbst aus Chlorat bei mäßiger Erwärmung, enthält also weniger Energie und ist dementsprechend beständiger. Die elektrolytische B. von Perchlorat ist demnach nach Oechsli (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 807) mehr ein indirekter elektrolytischer Prozeß, indem durch die Elektrolyse zunächst nur, wie bei der Elektrolyse anderer Sauerstoffsalze, an der Anode unter Sauerstoffentw. die Säure frei wird. Diese zerfällt von selbst rein chemisch in $HClO_4$ und chlorige Säure, und letztere wird durch den elektrolytischen O zu $HClO_3$ oxydiert, welche weiter dem Prozesse unterliegt. In neutraler Lsg. entsteht Perchlorat in Aus-

beuten zwischen 95 und 100% auch bei ziemlich kleinen Chloratkonzz. bei hohen Stromdichten. — S. auch LIDOFF u. TICHOMIROFF (*Wied. Ann.* Beibl. **7**, (1883) 613); M. COULERU (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 213). — Aus dem Kaliumsalze lassen sich durch Fällung mit Silicofluoriden, aus dem Baryumsalz durch Fällung mit Sulfaten andere Perchlorate erhalten.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Sämtliche Perchlorate lösen sich in W., aber das K-Salz erst in 58, das Rb-Salz erst in 92 Teilen von 21°. LOUGUININE. Die anderen Perchlorate mit Ausnahme des NH_4-Salzes sind zerfließlich. STADION. Die zerfließlichen Salze lösen sich auch in A., das K-Salz löst sich kaum, und gar nicht in absolutem A., wenn dieser Spuren Kaliumacetat enthält. ROSCOE. — Die Perchlorate sind isomorph mit den Permanganaten. (S. diese.) Als isomorph im rhombischen System zeigten sich $KMnO_4$, NH_4-, Rb-, Cä-, Tl-Perchlorat. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 6). — Über einige Eigenschaften von $NaClO_4$ s. POTILITZIN (*J. Chem. Soc.* **58**, 333; *J. B.* **1890**, 229). — Über die Leitfähigkeit von $NaClO_4$- und $KClO_4$-Lsgg. s. FAVREL (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 402).

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Die Perchlorate zersetzen sich erst bei einer stärkeren Hitze als die Chlorate (das Rubidiumsalz schon in schwächster Glühhitze vollständig), entweder in Sauerstoffgas (dem Spuren Cl beigemengt sind, STAS) und Metallchlorid, oder in O, Cl und Metalloxyd. Das Kaliumsalz verwandelt sich nach MILLON vor seiner völligen Zers. in Chlorat, nach MARIGNAC (*Bibl. univ.* **1843**; *Berzel. J. B.* **24**, 192) entsteht kein Zwischenprod. Über die Zers. des $Ba(ClO_4)_2$ in der Hitze s. POTILITZIN (*Ber.* **20**, (1887) 769).

2. *Beim Erhitzen mit brennbaren Substanzen.* — Die Perchlorate verpuffen heftig auf glühenden Kohlen, STADION; auch detoniert $KClO_4$ stark beim Zusammenreiben mit S und Kohle im eisernen Mörser oder beim Schmelzen mit brennbaren Körpern. H. ROSE.

3. *Gegen Säuren.* — Durch konz. H_2SO_4 werden die Perchlorate unter 100° nicht zersetzt, durch rauchende HCl auch nicht beim Kochen, und geben daher mit beiden Säuren nicht die gelbe Färbung der Chlorate, STADION, SERULLAS; behandelt man aber $KClO_4$ bei einer dem Sdp. der H_2SO_4 nahen Temp. mit dem 40fachen Gewichte H_2SO_4, so wird die Perchlorsäure völlig in O und Cl zersetzt, nur daß die Schwefelsäure gelb gefärbt bleibt. MILLON. Durch Kochen mit konz. HNO_3 wird $KClO_4$ etwas zersetzt. H. ROSE. $HClO_4$ wird nach WINTELER (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 75) durch rauchende HNO_3 zersetzt.

4. *Beim Erhitzen mit Chloriden.* — Perchlorate machen beim Zusammenschmelzen mit Chloriden, durch Abgabe von O, aus den Chloriden Chlor frei. Als geeignetstes Chlorid empfiehlt sich $ZnCl_2$. GOOCH u. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 13).

5. *Gegen Reduktionsmittel.* — Nach D. TOMASSI (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, 148; *J. B.* **1882**, 218) wird $KClO_4$ durch die meisten Reduktionsmittel, selbst durch Zn und Mg in saurer Lsg. oder in einer solchen von $CuSO_4$ nicht angegriffen, dagegen wird es leicht durch Thiosulfat, welches gar keinen H entwickelt, zu KCl reduziert. (Vgl. auch die Methoden zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter.) $KClO_4$ wird durch Platinschwarz unter Mitwirkung von Glukose reduziert. O. LOEW u. K. ASO (*Bull. of the College of Agric. Tokyo* **7**, 1; *C.-B.* **1906** II, 492). — H_2O_2 ist auf $HClO_4$ und ihre Salze ohne Einw. FAIRLEY (*Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science* 57 u. 58; *J. B.* **1874**, 210). — [Metallisches Cr reagiert mit geschmolzenem $KClO_4$ in gleicher Weise, wie mit $KClO_3$. (Vgl. S. 146.) DITZ.]

6. *Verschiedenes.* — Die von FRAUDE (*Ber.* **12**, (1879) 1558) beobachteten Färbungen, welche gewisse Alkaloide mit w. $HClO_4$-Lsg. geben sollen, werden nach HÄUSSERMANN u. SIGEL (*Ber.* **33**, (1901) 3598) nur mit dem Handelspräparat erhalten, welches Spuren oxydierend wirkender Substanzen zu enthalten pflegt, nicht aber mit reiner Säure, wie sie durch Zerlegung des Ag-Salzes mit H_2S, oder durch Behandlung der Säure selbst mit H_2S erhalten wird. — Über das Verhalten von neutraler oder saurer $KClO_4$-Lsg. bei der Elektrolyse s. TOMASSI (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 145; *J. B.* **1886**, 276).

VIII. *Anwendung.* — Zur Herstellung von Sprengstoffen wie die Chlorate. (Vgl. S. 151.) S. auch KELBETZ (*Chem. Ztg.* **21**, 587; *J. B.* **1897**, 489), STREET (*D. R.-P.* 118102 (1898); *C.-B.* **1901** I, 552), ROBURITFABRIK WITTEN A. D. RUHR (*D. R.-P.* 177687 (1905); *C.-B.* **1907** I, 439). — Für analytische Zwecke zur Bestimmung des Kaliums. SERULLAS. SCHLÖSING. S. auch KREIDER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 342): MONTANARIE (*Staz. sperim. agrar. ital.* **33**, 454; *C.-B.* **1901** I, 203).

IX. *Physiologische Wirkung der Perchlorate.* — Perchlorat findet sich als Verunreinigung im Chilesalpeter und übt auf die Verwendung desselben einen gewissen Einfluß. Vgl. ERCK (*Chem. Ztg.* **21**, 10; *J. B.* **1897**, 489); über Perchlorat, als Ursache der schädlichen Wirkung des Chilesalpeters auf Roggen s. MAERCKER (*Landw. Versuchsstat.* **52**, (1899) 34), VANDERVELDE (*Chem. Weekblad* **1**, 410; *C.-B.* **1904** I, 1500). Vgl. auch SJOLLEMA (*Chem. Weekblad* **1**, 125, 201; *C.-B.* **1904** I, 206, 535), VERWEY (*Chem. Weekblad* **1**, 155; *C.-B.* **1904** I, 206).

X. *Analytisches.* a) *Qualitatives Verhalten.* — Die Perchlorate werden durch konz. H_2SO_4 nicht angegriffen (vgl. S. 159), ebenso nicht durch Zinkstaub, DEVARDA'sche Legierung, SO_2 und saure Ferrosalzlsg. reduziert. (*Unterschied von Chlorsäure.*) Beim Schmelzen gehen sie unter Sauerstoffabgabe in Chloride über. — Die wss. Lsg. der Perchlorate fällt kein schweres Metallsalz. STADION. Durch $AgNO_3$ und $BaCl_2$ erfolgt keine Fällung. Kaliumsalze fällen weißes, kristallinisches $KClO_4$. — Wss. $HClO_4$-Lsg. fällt aus Kaliumsalzen, sogar aus Weinsteinlsg. noch etwas $KClO_4$. SERULLAS. — Durch Eindampfen mit HCl findet Gewichtsabnahme statt, ohne daß dabei Chlorentw. eintritt. TREADWELL (*Analytische Chemie* **2**, (1903) 320). — Vgl. auch die Rkk. beim chemischen Verhalten der Perchlorsäure und der Perchlorate.

Über den *Nachweis von Perchlorat im Chilesalpeter* s. BECKURTS (*Wagners Jahresber.* **1886**, 305); VAN BREUKELEEVEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 94; *C.-B.* **1898** I, 960); H. FRESENIUS u. BAYERLEIN (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 501); SJOLEMMA (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 44).

b) *Bestimmung.* 1. *Gewichtsanalytisch.* — Nach erfolgter Reduktion wird das gebildete Chlorid als AgCl bestimmt. — Die Reduktion erfolgt durch Abrauchen mit NH_4Cl. BLANGEY (s. TREADWELL, *Analytische Chemie* **2**, (1903) 321), ferner durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. WINTELER (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 75). — DITTRICH u. BOLLENBACH (*Ber.* **38**, (1905) 751) nehmen die Reduktion mit KNO_2 oder $NaNO_2$ vor. (Vgl. auch unter 3.)

2. *Maßanalytisch.* — Der beim Erhitzen von $KClO_4$ frei werdende O wird aufgefangen, mit NO in Ggw. von konz. HJ-Säure vermischt und das freigewordene J mit $\frac{n.}{16}$ As_2O_3 titriert. D. A. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 277).

3. *Bestimmung des Perchlorats im Salpeter.* — S. SJOLEMMA (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 1002; **21**, (1897) 44); ERCK (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 21); FREYTAG (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 1021); SELCKMANN (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 101); HÖNIG (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 32); O. FÖRSTER (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 357); BLATTNER u. BRASSEUR (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, 539; *C.-B.* **1898** II, 312); LOGES (*Landw. Versuchsstat.* **50**, (1898) 39); HELLICH (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 485); AHRENS u. HETT (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 1020); GRIMM (*Chem. Ind.* **24**, (1901) 476); LEMAÎTRE (*Monit. scient.* [4] 18, I, 253; *C.-B.* **1904** I, 1428); TSCHERNOBAJEW (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 442). S. auch GILBERT (*Methoden zur Bestimmung des Perchlorats, Tübingen* **1899**); MÄRCKER (*Landw. Versuchsstat.* **51**, 39; *C.-B.* **1898** II, 935); DITTRICH u. BOLLENBACH (a. a. O.); WINTELER (a. a. O.).

4. *Bestimmung von Perchlorat und Chlorat neben Chlorid.* — S. BLATTNER u. BRASSEUR (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 793); MÄRCKER (a. a. O.); MENNICKE (*Chem. Ztg.* Rep. **22**, (1898) 197); CARNOT (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 397; *J. B.* **1896**, 2077); ARNOULD (*Mémorial des poudres et salpêtres* **1902**); DUPRÉ (*J. Soc. Chem. Ind.* **1902**, 825). S. auch LUNGE-BÖCKMANN (*Untersuchungsmethoden* **1**, (1904) 323; **2**, (1905) 474).

J. Sog. Chlorhyperchlorsäure. Chlorige Überchlorsäure.

Cl_6O_{17} bzw. $Cl_2O_3.2Cl_2O_7$. (?)

Die Verb. soll nach MILLON als rote Fl. erhalten werden, wenn man eine mit möglichst trocknem „Chlorigsäuregas" gefüllte Zweiliterflasche unter W. von 20° dem Sonnenlichte aussetzt. Derselbe Körper soll auch aus ClO_2 und „Chlorochlorsäure" entstehen. — Die er-

haltene rote Fl. hat einen höheren Sdp. als ClO_2 und „Chlorochlorsäure“ und zersetzt sich in der Hitze ohne Explosion. Sie wird in einer Kältemischung nicht fest, verbreitet an feuchter Luft Dämpfe, welche bei einigen Tropfen Säure ein ganzes Zimmer füllen, verwandelt sich selbst, im Dunkeln, in einigen Tagen in $HClO_4$. Mit Kalilauge bildet sie auf 2 Mol. $KClO_4$ 1 Mol. $KClO_2$. Bei längerer Berührung mit Talg erfolgt B. einer schwarzen, sehr explosiven Masse. MILLON. [Die Nichtexistenz von „Cl_2O_3“ läßt die angegebene Zusammensetzung der Verb. fraglich erscheinen. H. DITZ.]

CHLOR UND STICKSTOFF.

Chlorstickstoff. NCl_3.

Ältere Literatur:

DULONG. *Schw.* **8**, (1813) 302; *Gilb.* **47**, (1814) 43.
PORRET, WILSON u. R. KIRK. *Gilb.* **47**, (1814) 56 u. 69.
H. DAVY. *Phil. Trans.* **1813**, 1 u. 242; *Ausz. Gilb.* **47**, (1814) 51.
SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 75; *Schw.* **58**, (1830) 224; *Pogg.* **17**, (1829) 304.
MILLON. *Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 75; *Berzel. J. B.* **19**, 210.
BINEAU. *Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 82.
GLADSTONE. *Chem. Soc. Quart. J.* **7**, 51; *J. B.* **1854**, 317.

I. *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von Cl auf wss. Ammoniumsalze starker Säuren, wie Ammoniumphosphat, -sulfat, -nitrat, -oxalat oder -chlorid. Hierbei entsteht freie HCl, ein T. des Cl vereinigt sich mit dem N zu NCl_3, während bei der Einw. von Cl auf in W. gelöstes freies oder an schwache Säuren gebundenes NH_3 unter höchstens vorübergehender B. von Chlorstickstoff N frei wird. — Die B. erfolgt ohne merkliche Wärmeentw., schneller bei 32° oder darüber, als bei gewöhnlicher Temp., und gar nicht unter 0°. Sie wird durch Gehalt der Lsg. an Ammoniumsulfid, durch Schwefel- oder Kohlenpulver gehindert, ebenso auch wenn das Cl mit $^1/_3$ Vol. Luft oder CO_2 oder mit 1 Vol. H gemengt ist. PORRET, WILSON u. KIRK. — Der durch Einw. von Cl auf NH_4Cl entstehende Chlorstickstoff ist nach GATTERMANN (*Ber.* **21**, (1888) 751) kein einheitlicher Körper, sondern ein nach den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorierter Ammoniake. Durch weitere Einw. von Cl auf das gewaschene Prod. gelingt es leicht, den reinen Perchlorstickstoff, NCl_3, zu erhalten. — Die normale Rk. zwischen Cl und NH_3 verläuft nach NOYES u. LYON (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 460; *C.-B.* **1901** II, 615) nach: $12NH_3 + 6Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9NH_4Cl$. Bei überschüssigem NH_3 bildet sich aber Ammoniumhypochlorit. (Vgl. dort.) — Über einen Fall der B. von NCl_3 s. auch F. REPITON (*Ann. Chim. anal. appl.* **12**, 96; *C.-B.* **1907** I, 1383). Über die mögliche B. von NCl_3 bei der Darst. von Sulfamiden s. CH. DREYFUSS u. THE CLAYTON ANILINE COMPANY, LTD. (*Engl. P.* 13056 (1906); *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 236).

2. Wss. HOCl bildet mit freiem NH_3 und mit wss. NH_4-Salzen NCl_3. BALARD. — Durch Einw. von NaOCl auf NH_4Cl gelingt es leicht, den normalen Chlorstickstoff, NCl_3, zu erhalten. W. HENTSCHEL (*Ber.* **30**, (1897) 1792).

3. Bei der Rk. zwischen Harnstoff und Hypochloriten tritt vorübergehend NCl_3 auf und bewirkt eine Luminiscenzerscheinung. GUINCHANT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1170).

4. Bei der Elektrolyse von konz. wss. NH_4Cl scheiden sich an der Anode Tropfen von NCl_3 ab. BÖTTGER. KOLBE (*J. prakt. Chem.* **41**, 137; *J. B.* **1847** u. **1848**, 329).

II. *Darstellung.* 1. *Aus NH_4Cl-Lsg. und Cl bzw. wss. HOCl.* — Man füllt eine Glocke mit einer wss. Lsg. von NH_4Cl, stülpt sie in eine mit NH_4Cl-Lsg. gefüllte Schale um und leitet Cl ein. BERZELIUS. Oder man füllt

eine Flasche über w. W. mit Cl und stülpt sie in eine Schale mit NH_4Cl-Lsg. von 32° Temp. PORRET, WILSON u. KIRK. Das Öl sättigt zuerst das Chlorgas mit seinem Dampfe, bildet dann an den Wandungen und auf der Lsg. eine Haut und sinkt hierauf in Tropfen unter. Es ist durch einen anhaltenden Strom von lauem W. zu waschen. — BALARD hängt ein Stück NH_4Cl in wss. HOCl ein, worauf unter Entw. von Cl und N die Öltropfen niederfallen. — Darst. und Handhabung erfordern die größte Vorsicht, namentlich müssen die Gefäße fettfrei sein. Da trotzdem auch ohne bekannte Ursache Verpuffung erfolgen kann, so ist es besser, die Öltropfen in Bleischälchen als in Glas aufzufangen, da das Blei wohl zerdrückt, doch nicht umhergeschleudert wird. S. auch V. MEYER (*Ber.* **21**, (1888) 26) und GATTERMANN (a. a. O.).

2. *Aus NH_4Cl- und Hypochloritlsg.* — Durch Wechselwirkung zwischen gechlorter 5%iger NaOH-Lsg. und 10%iger NH_4Cl-Lsg. und Aufnahme des Prod. in CS_2 oder $CHCl_3$ kann man Lsgg. des NCl_3 darstellen. Bei überschüssigem Hypochlorit entwickelt sich Cl, welches von NCl_3 gelöst wird. Die Rk. verläuft nach: $2NH_4Cl + 7NaOCl = NCl_3 + 6NaCl + NaNO_3 + 4H_2O$. Die Darst. kann auch in folgender Weise erfolgen: Zu 3 l einer Chlorkalklsg., welche auf 1 l 22.5 g wirksames Cl enthält, bringt man soviel 10%ige HCl, bis eine Probe mit NH_4Cl-Lsg. keine Gasentw. mehr gibt. Darauf werden 300 ccm NH_4Cl-Lsg. hinzugegeben, mit Benzol unter event. Verhüllen der Flasche mit einem schwarzen Tuche *sofort* ausgeschüttelt. Man erhält etwa 290 ccm einer 10%igen NCl_3-Lsg. HENTSCHEL (*Ber.* **30**, (1897) 1434, 1792, 2642). — In Anwesenheit von Alkali kann sich NCl_3 nicht bilden. Beim direkten Zusammengeben von Chlorkalk und- NH_4Cl-Lsg. ohne Säure entsteht unter stürmischer N-Entw. keine Spur NCl_3. Da NCl_3 außerdem auch leicht flüchtig ist, wäre das Auftreten der Verb. bei der Reinigung des Rohacetylens durch Chlorkalkreinigungsmassen ausgeschlossen. G. KEPPELER (*J. Gasbel.* **48**, (1905) 684). S. die zum Teil gegenteiligen, früheren Angaben von CARO u. a., vgl. H. DITZ (*D. R. P.* 162324; *C.-B.* **1905** II, 1208). — Über die Einw. von festem Chlorkalk auf NH_4Cl s. auch SALZER (*Dingl.* **230**, (1879) 418); H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 6). (Vgl. Näheres bei Chlorkalk).

3. *Durch Elektrolyse einer NH_4Cl-Lsg.* — Verhältnismäßig gefahrlos zeigt man nach GORUP-BESANEZ (*Lehrb.* 2. Aufl., *Braunschweig* **1866**, 1, 219) die Verpuffung des Chlorstickstoffs, indem man ihn durch Elektrolyse einer NH_4Cl-Lsg. bereitet, die in einem mit Blase verbundenen Zylinder befindlich und mit einer dünnen Schicht Terpentinöl bedeckt ist. Die sich bildenden Öltröpfchen steigen in die Höhe und verpuffen gefahrlos in Berührung mit dem Terpentinöl. — Auch HOFER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 478) beschrieb als Vorlesungsexperiment die elektrolytische Darst. von NCl_3: man elektrolysiert eine bei 35° gesättigte, auf 40° erwärmte NH_4Cl-Lsg. mit einem Strom von 10 bis 12 Amp. und 7 bis 8 Volt. In einem auf einem Wasserbade stehenden Becherglas befindet sich in der NH_4Cl-Lsg. die aus einem zylindrisch aufgebogenen Bleiblech bestehende Kathode. Von dieser ist durch ein Diaphragma die Anode getrennt, welche aus einem an einem Pt-Draht befestigtem Pt-Blech besteht, das durch Einschneiden und Aufkräuseln eine möglichst ungleichmäßige Oberfläche erhalten hat und bis auf den Boden des Gefäßes in die Fl. taucht. Das Diaphragma besteht aus einem offenen Glaszylinder, an welchen man einen längeren Pergamentschlauch festbindet. Beim Stromschluß treten sogleich die pelotonfeuerähnlichen Detonationen des Chlorstickstoffs (bei der Berührung mit dem über der Fl. befindlichen Terpentinöl) ein. — S. auch MARECK (*C.-B.* **1884**, 481; *J. B.* **1884**, 268), welcher bei der elektrolytischen Darst. des NCl_3 aus einer kalt gesättigten NH_4Cl-Lsg. einigemal auf der negativen Pt-Elektrode einen braunschwarzen Niederschlag beobachtete, dessen Natur und Entstehungsweise nicht aufgeklärt werden konnte. (Vgl. auch unter „Bildung“ 4).)

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Wachsgelbes dünnes Öl von 1.653 spez. Gew., welches bei —40° nicht gefriert. H. DAVY. Verdunstet an der Luft sehr rasch und läßt sich noch unter 71° destillieren. Scheint die Elektrizität nicht zu leiten. D. annähernd 1.6. PORRET, WILSON u. KIRK. — Riecht eigentümlich durchdringend, die Augen schmerzhaft, die Atmungsorgane weniger als Cl angreifend. — NCl_3 löst sich in PCl_3 und Chlorschwefel. DAVY. In Benzol, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4. HENTSCHEL.

Die Verbindungswärme von Cl mit N zu NCl_3 wurde nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich 1. durch Behandlung von NH_4Cl mit Cl und 2. durch Einw. von HOCl auf NH_4Cl bestimmt. Im Mittel ergab sich für 1 Aeq. der Wert —38478 cal. Bei der Detonation des NCl_3 würde bei konstant bleibendem Vol. die Temp. sich auf 2128° und der Druck auf 5361 Atm. erheben, bei der Detonation an der Luft, unter einem Druck von 760 mm, würde die Temp. des Cl und N 1698° sein. Sainte-Claire Deville u. P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **69**, 152; *J. B.* **1869**, 130). — Nach J. Thomsen (*Ber.* **4**, (1871) 922) ist die Berechnung der Verbindungswärme von Deville u. Hautefeuille mit Fehlern behaftet.

IV. *Chemisches Verhalten und Zersetzungen.* 1. *Explosive Zersetzung.* — Mehrere Umstände bringen den Chlorstickstoff zum Verpuffen mit Lichtentw., sehr heftigem Knall und unter Zerschmetterung der Gefäße. So wirken Temperaturerhöhung bis zu wenigstens 93°, Berührung mit P, ebenso nach Serullas mit Se oder As als Pulver. Etwas weniger heftig wirken Calciumphosphid, in CS_2 gelöster P, Phosphorwasserstoffgas, welches dabei verschwindet; H_2S, N-O-Verbb. konz. wss. NH_3. Die Pflaster und Seifen einiger Metalle, einige flüchtige und fette Öle, einige Harze bewirken rasche Verpuffung, während andere zu diesen Klassen gehörige Körper allmählich, noch andere, wie viele Harze, Fette, A., Ä., Zucker, Eiweiß und Benzoesäure nicht zersetzen. Porret, Wilson u. Kirk. — Eine *empfindliche qualitative Probe* auf NCl_3 (in Benzollsg.) ist die Zersetzung mit P, die unter N-Entw. erfolgt. Letztere ist noch leicht erkennbar, wenn in 10 ccm Lsg. 0.003 g NCl_3 enthalten sind. Keppeler. — S. auch Wagner (*C.-B.* **1872**, 125), ferner Jouglet (*Compt. rend.* **70**, (1870) 539) über die Zers. des NCl_3 und ähnlicher Verbb. bei Ggw. von O_3. — KOH bewirkt bei Ggw. von W. durch Wärmeentw. die Verpuffung. Porret. KCN bewirkt sie im festen Zustande oder in konz. Lsg. Millon. — Nach Gattermann kann direktes Sonnenlicht oder Magnesiumfeuer die Explosion des NCl_3 veranlassen. Beim Erwärmen auf 90° findet noch keine Veränderung statt, bei 95° tritt plötzliche und heftige Explosion ein. Die Explosion des NCl_3 scheint besonders stark nach unten zu wirken. S. auch Warren (*Chem. N.* **64**, (1891) 197). — Über die Wirkung des explodierenden Chlorstickstoffs s. V. Meyer (*Ber.* **21**, (1888) 26); O. Guttmann (*J. B.* **1888**, 2723).

2. *Allmähliche Zersetzung.* — Verschiedene Substanzen bewirken eine allmähliche Zersetzung, die meist von Entw. von N, zuweilen auch von Cl unter Aufbrausen begleitet ist. Unter k. W. verschwindet der Chlorstickstoff in 24 Stunden unter Entw. von N und Cl, B. von HCl und HNO_3 (salpetriger Säure? (*Berz. J. B.* **19**, 213)). H. Davy. Serullas. — Schwefelwasserstoffw. scheidet unter schwacher N-Entw. S ab und bildet eine schwach saure NH_4Cl-Lsg. Serullas. Dabei werden auf 1 Mol. NH_3 3 bis 3.45 Mol. HCl gebildet, ein Teil des N entweicht als Gas. Bineau. Man erhält auf 1 Mol. NH_3 meist weniger als 3 Mol. Cl, trotzdem 1 Teil des N als Gas fortgeht. Gladstone. — Konz. NH_4Cl bildet allmählich HCl unter Entw. von mehr Cl als das Öl wiegt. H. Davy. — Wss. schweflige Säure entwickelt N und bildet NH_3 und HCl. Gladstone. Unter verd. H_2SO_4 verschwindet das Öl unter Entw. von N und O, unter konz. HNO_3 unter Entw. von N. Wss. As_2O_3 bildet NH_3, Serullas, HCl und N; der in den Prodd. enthaltene H ist der zur Zersetzung verbrauchten As_2O_3 proportional. Bineau. — Verd. Ammoniak entwickelt N und bildet HNO_3. H. Davy. Verd. Kalilauge bildet N, KCl und KNO_3. Ähnlich wirken PbO, CoO, CuO, Ag_2O. Serullas. Cu oder Hg, unter W. mit NCl_3 in Berührung, bilden unter Stickgasentw. das entsprechende Metallchlorid. Dulong. H. Davy. Läßt man in einer mit Hg gefüllten Röhre NCl_3 aufsteigen, so bewirken 2 Gran desselben eine Explosion, kleinere Mengen zerfallen ruhig unter B. von $HgCl_2$ und HgCl. H. Davy. Wss. $AgNO_3$ entwickelt N und Cl unter B. von AgCl und HNO_3. Serullas. Arsenwasserstoff scheidet As ab, Porret, Wilson u. Kirk. — Wss. Lsgg. von KBr oder KJ bilden Brom- und Jodstickstoff. Millon. Eine mäßig konz. Lsg. von KCN bildet KCl und entwickelt ein weiße Nebel erzeugendes Gas, welches angenäherten P entzündet; auch bewirkt in die Oberfläche der Fl. gebrachter P in Berührung mit den zerplatzenden Gasblasen heftige Explosion. Verd. KCN entwickelt nur Stickstoff. Millon.

Kalk, $CaCO_3$, Pb_3O_4, die Seifen der alkalischen Erden bewirken schwaches Aufbrausen, andere Seifen, in Ae. gelöster P und weingeistiges Fichtenharz und Gummilack bewirken starkes Brausen. Porret, Wilson u. Kirk. (Vgl. auch unter 1.)

Ohne zersetzende Wirkung auf NCl_3 sind S, welcher sich ruhig auflöst, Serullas, CS_2, welcher auch die Verpuffung durch P und fettes Öl hindert und verlangsamt. Porret, Wilson u. Kirk. Dieses Gemisch von NCl_3 und CS_2 zersetzt sich unter W. langsam in N,

NH_3, HCl und H_2SO_4. SERULLAS. Ohne zersetzende Wirkung sind ferner verd. Mineralsäuren, Blutlaugensalz, Sn, Zn, Grauspießglanzerz, Zinnober, Kohle und manche organische Verbb., s. oben. Auch läßt sich der Chlorstickstoff in O, H, N, in Äthylen und in atmosphärischer Luft anscheinend ohne Zersetzung verdampfen. PORRET, WILSON u. KIRK.

Die Lsgg. des NCl_3 sind weniger gefährlich als die Verb. als solche. Die Lsgg. von NCl_3 in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4 zerfallen im Lichte schnell, bleiben aber im Dunkeln, ebenso im zerstreuten Lichte tage- bis wochenlang unverändert. Die Zersetzung im Sonnenlichte ist am lebhaftesten mit der ätherischen Lsg. Die Lsgg. sind schwefelgelb gefärbt und stark lichtbrechend. Die Benzollsg. gibt beim Zerfall im Sonnenlicht N und C_2Cl_6. Die CS_2-Lsg. gibt beim Destillieren Chlorschwefel, die $CHCl_3$-Lsg. gibt Cl, HCl und NH_4Cl, kein CCl_4, aber anscheinend C_2Cl_6. In der ätherischen Lsg. wird der N zu NH_3 reduziert, die CCl_4-Lsg. bleibt durch gelöst bleibendes Cl gelb gefärbt. HENTSCHEL. — Bei der Einw. von NCl_3 auf Hydrazin entsteht Stickstoffwasserstoffsäure. TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 1399). — Bei der Einw. von 1 Mol. NCl_3 auf 1 Mol. Anilin (in Benzol-Lsg.) entsteht Trichloranilin; Methylanilin liefert Trichlormethylanilin, Dimethylanilin bildet ein Chlorderivat des Tetraphenylhydrazins. HENTSCHEL (*Ber.* **30**, (1897) 2643). — Bei der Einw. von AgFl auf NCl_3 entsteht kein Fluorstickstoff. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **36**, (1903) 2677) (vgl. S. 34).

Die hochgrädige Zersetzlichkeit ist auf innere Spannungen zurückzuführen, indem sich die Chloratome in dem Bestreben, zum Chlormoleküle zusammenzutreten, anziehen. FRIEDBURG (*J. Am. Chem. Soc.* **12**, (1891) 292). — Der Chlorstickstoff gehört zu den Anhydriden (resp. Amidanhydriden) der HOCl, denn er entwickelt diese und nicht HCl bei der Zersetzung mit Wasser. SELIWANOW (*Ber.* **25**, (1892) 3617). Wird der Chlorstickstoff als Amid der HOCl angesehen, so erklären sich daraus gewisse Rkk., wie z. B. die leichte Reduzierbarkeit durch schwache Reduktionsmittel, die B. von NH_3 und Cl bei Einw. von HCl. SELIWANOW (*Ber.* **27**, (1894) 1012).

V. *Physiologische Wirkung.* — Nach HENTSCHEL (*Ber.* **32**, (1899) 1878) äußerten sich nach einer halbjährigen Beschäftigung mit NCl_3-Lsgg. die Wirkungen in Entzündung der Schleimhäute. Eine plötzlich auftretende Erkrankung bestand in Stimmverlust, Rötung der Schleimhäute, Fieber, stechenden Schmerzen in den Bronchien; der Heilungsprozeß war sehr langwierig.

			GATTERMANN
N	14.04	11.66	
Cl_3	106.35	88.34	89.10
NCl_3	120.39	100.00	

Nach H. DAVY NCl_4, nach PORRET, WILSON u. KIRK $NHCl_3$, nach MILLON NH_2Cl, nach BINEAU NCl_3, nach GLADSTONE N_2HCl_5, nach SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. HAUTEFEUILLE, GATTERMANN und HENTSCHEL NCl_3.

CHLOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. Monochloramin. NH_2Cl.

a) *Bildung und Darstellung.* — Die schon von RUNGE beobachtete, tief blauviolette Färbung, die bei Zusatz von Hypochloritlsgg. (Chlorkalklsg. oder NaOCl-Lsg.) zu einer wss. Anilinlsg. erhalten wird, tritt nicht ein, wenn man die Hypochloritlsg. vorher mit NH_3 versetzt. (Die schon hervorgerufene Blaufärbung wird durch nachträglichen Zusatz von NH_3 nicht mehr zerstört.) Mischt man Hypochloritlsgg. von bekanntem Gehalt mit stetig steigenden Mengen von verd. NH_3, ebenfalls von bekannter Stärke, so kann man feststellen, bei welchem Punkt die Anilinreaktion eben ausbleibt. So wurde gefunden, daß ein Gemisch von 1 Mol. NaOCl mit 1 Mol. NH_3 Anilinlsg. nicht mehr bläut, ferner nicht mehr nach NH_3 und nicht nach Hypochlorit riecht, aber den Geruch des

Chlorstickstoffs zeigt. Die Fl. enthält NH_2Cl, entstanden nach: $NaOCl + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$. Durch Dest. des Gemisches von Hypochlorit und NH_3 (dem man, um etwaigen NH_3-Überschuß fernzuhalten, etwas $ZnCl_2$-Lsg. zufügt), im luftleeren Raum bei ca. 40°, erhält man eine starke wss. Lsg. von NH_2Cl, deren Analyse mit dieser Formel übereinstimmende Zahlen gibt. Bei Anwendung besonders starker Hypochlorit-NH_3-Gemische, hohen Vakuums und niedriger Destillationstemp. erhält man manchmal auch das NH_2Cl in Form von öligen, schwach gelb gefärbten, im Destillatwasser schwimmenden Tröpfchen. — Die Rk. erfolgt glatt, also in theoretischer Ausbeute, $NHCl_2$ und NCl_3 entstehen dabei nicht; in dem schwach alkal. Gemisch geht die HOCl quantitativ in ihr Amid über, ein Vorgang, der an die Neigung des NH_3, mit einer anderen schwachen Säure, der Kohlensäure, leicht Carbaminsäure zu bilden, etwas erinnert. Mischt man NH_3 und Hypochlorit in konz. Lsg., so erfolgt die bekannte Zers. unter Stickstoffentw. nach: $2NH_3 + 3NaOCl = N_2 + 3NaCl + 3H_2O$. Raschig (*Vortrag gehalten auf der 79. Versammlung Deutscher Naturf. u. Ärzte in Dresden; Chem. Ztg.* **31**, (1907) 926).

Die Zers. von Chlorkalklsg. durch NH_3 unter N-Entw. wurde schon von J. Kolb (*Dingl.* **187**, (1868) 55) beobachtet und durch die Gleichung: $2NH_3 + 3CaOCl_2 = 3CaCl_2 + 3H_2O + N_2$ ausgedrückt; Kolb hat auch das NH_3 als Antichlor in der Bleicherei empfohlen. Über die Reaktion zwischen Chlorkalk und NH_3 s. auch E. Dreyfus (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, (1884) 600; *Wagners Jahresber.* **1884**, 351); Lunge u. Schoch (*Ber.* **20**, (1887) 1474). Letztere haben Versuche über die Rk. zwischen Chlorkalklsg. und wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. und beim Erwärmen durchgeführt. S. auch Schönbein (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 385); J. Thiele (*Ann.* **273**, (1893) 160). (Vgl. unter „Chemisches Verhalten" 2) und bei Chlorkalk.)

Zur Darst. einer NH_2Cl-Lsg. setzt man zu einer NaOCl-Lsg. soviel wss. NH_3, daß auf 1 Mol. NaOCl 1 Mol. NH_3 kommt; die Fl. enthält nun NaOH neben der berechneten Menge NH_2Cl. Raschig. Zur Darstellung der NaOCl-Lsg. gibt man in einer Flasche zu 1800 ccm der 35%igen, technischen Natronlauge 6 kg Eis, tariert die Flasche auf einer Wage und leitet solange einen kräftigen Chlorstrom ein, bis die Gewichtszunahme 710 g beträgt. Dann wird auf 10 Liter aufgefüllt. Die Lsg., welche etwa den zehnten Teil des verwendeten NaOH unverändert enthält, wird durch Filtration von ausgeschiedenem $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und SiO_2 (vom technischen NaOH) befreit und hält sich jetzt monatelang fast unverändert. Raschig (*Ber.* **40**, (1907) 4586).

Nach Cross, Bevan u. Briggs (*Society of chem. Ind., London Section,* Sitzung v. 2. März 1908; *Ref. Chem. Ztg.* **32**, (1908) 369) bildet sich NH_2Cl auch bei der gegenseitigen Einw. von NH_3 und Chlor (vgl. bei Ammoniumhypochlorit), wie dies auch schon von Armstrong (vgl. bei NH_4OCl) früher vermutet worden ist.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Gelbliche, leicht flüchtige Fl., riecht wie Chlorstickstoff, greift Augen und Schleimhäute heftig an; leichtlöslich in Wasser. Raschig.

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Ätzalkalien.* — Mit KOH erfolgt, je konzentrierter desto schneller, fast quantitativ Zers. nach: $3NH_2Cl + 3KOH = NH_3 + N_2 + 3KCl + 3H_2O$. Da in den Gemischen von Hypochlorit und NH_3 stets Alkali entsteht, so zersetzen sich auch die Chloraminlsgg. allmählich vollkommen in N und NH_3. Beim Mischen von konz. Lsgg. von Hypochlorit und NH_3 ist auch das entstehende KOH konzentrierter und die Gasentw. tritt sofort stark auf. Raschig. — Die vermutete Rk. $NH_2Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH$, also B. des Imids (bzw. Diimid oder Triimid) konnte nicht festgestellt werden. Dagegen wurde in Spuren Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, nachgewiesen, welche vielleicht durch Oxydation aus intermediär entstandenem Triimid, N_3H_3, entstanden gedacht werden könnte. Raschig (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 2068).

2. *Gegen NH_3.* — NH_3 verhält sich so wie andere Alkalien und liefert fast ausschließlich N und NH_4Cl nach: $3NH_2Cl + 2NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl$ (1). Bei der Einw. von NH_3 oder Alkalilauge auf NH_2Cl entsteht aber auch in geringer Menge eine Substanz, welche aus Ag-Lsgg. metallisches Ag ausfällt. Diese Substanz wurde zuerst von J. Thiele (*Ann.* **273**, (1893) 160) bei der Behandlung von NaOCl mit NH_3 beobachtet. Wenn man eine Lsg. von Alkali-

hypochlorit mit NH_3 versetzt, so tritt bei einer gewissen Verdünnung in der Kälte keine Gasentw. ein und die Fl. hat jetzt sehr energisch reduzierende Eigenschaften, obwohl sie noch reichliche Mengen Hypochlorit enthält, wie die mit KJ-Lsg. eintretende Färbung und die Oxydation von Indigo beweist. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird von einer solchen Fl. langsam in der Kälte, schneller beim gelinden Erwärmen unter Gasentw. und Ausscheidung von metallischem Ag reduziert; bei nicht zu großem NH_3-Überschuß scheidet sich aus einer Kupferlsg. Cu_2O ab, Permanganat wird bis zu MnO reduziert. Nach erfolgter Reduktion des Permanganats entfärbt die Fl. aber noch Indigolsg., wirkt also stark oxydierend. Entfernt man aus einem Gemisch von NH_3 und Hypochlorit den Überschuß des letzteren durch Zusatz von Ferrosalz und dampft das angesäuerte Filtrat ab, so enthält der Rückstand Spuren eines reduzierenden Körpers. Ob dieser Hydroxylamin oder Hydrazin ist, konnte nicht entschieden werden. THIELE. (Vgl. bei Ammoniumhypochlorit.) S. auch LUTHER u. SCHILOW (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 818). Die reduzierende Substanz ist nach RASCHIG Hydrazin, bei dessen B. also der sonstigen chemischen Natur des Chloramins entgegen, ein Ersatz des Chloratoms durch den Amidrest stattgefunden hat: $NH_2Cl + NH_3 = N_2H_4,HCl$ (2). Versetzte man Hypochlorit mit soviel NH_3, daß davon fünfmal soviel als nach der letzten Gleichung berechnet, anwesend war, so nahm die Hydrazinbildung merklich zu. Wurde eine Mischung gleicher Volumina $^1/_1$-n. NaOCl mit $^{10}/_1$-n. NH_3 gleich nach dem Zusammengießen zum Kochen erhitzt, so wurden 20 bis 25 % der theoretischen Ausbeute (auf NaOCl berechnet) an Hydrazin gewonnen. Noch größere NH_3-Überschüsse, bis zum Dreißigfachen der berechneten Mengen, wiesen auch bei gewöhnlicher Temp. schon erhebliche Hydrazinbildung auf. Die Rk. nach Gleichung (1) wird durch die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Metallen, wie Fe, Cu, Pb, besonders aber Co stark beschleunigt, so daß bei Ggw. solcher Katalysatoren trotz größerer NH_3-Überschüsse vom Vorgang (2) kaum etwas zu bemerken ist. Ebenso beschleunigt ein Zusatz von Substanzen, wie Aceton, welche die Viskosität erniedrigen — vgl. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1748, 2083) — den Vorgang (1) stark, während andererseits Substanzen, welche die wss. Lsgg. dickflüssiger machen, wie Glycerin, sämtliche Zuckerarten, Stärke, Dextrin usw., in ganz geringer Menge — wenige Prozente vom erwarteten Gewicht des Hydrazins — zum Hypochlorit-NH_3-Gemisch zugesetzt, die Rk. (1) so verzögern, daß 40 bis 50 % der berechneten Hydrazinmenge erhalten werden. Eiweiß, Casein, Leim, welche die Viskosität wss. Lsgg. noch mehr erhöhen, wirken noch günstiger. Unter Anwendung des Fünfzigfachen der berechneten NH_3-Menge und gleichzeitigem Zusatz von etwas Tischlerleim konnte man mit Hypochlorit 75 bis 80 % der berechneten Menge NH_3 zu Hydrazin oxydieren. RASCHIG. Darauf beruht ein Verfahren zur Darst. von Hydrazin. RASCHIG (*D. R.-P.* 192783 (1906); *C.-B.* **1908** I, 427).

3. *Gegen KJ-Lösung.* — Mit KJ entsteht eine tiefbraune Lsg., vermutlich von Monojodstickstoff, NH_2J, welche jedoch bald einen schwarzen Nd. des gewöhnlichen Jodstickstoffs NH_3,NJ_3 absetzt. Eine angesäuerte KJ-Lsg. reagiert nach: $NH_2Cl + 2HJ = NH_3 + HCl + J_2$. RASCHIG.

4. *Verschiedenes.* — KCN reagiert nach: $NH_2Cl + KCN + H_2O = NH_3 + CNCl + KOH$; Bisulfit oder SO_2 nach: $NH_2Cl + SO_2 + 2H_2O = NH_3 + H_2SO_4 + HCl$. (Die erwartete Amidosulfosäure, NH_2SO_3H, entsteht dabei nicht.) — Anilinlsg. wird nicht gebläut (vgl. oben). Bei der Einw. auf Anilin erhält man Phenylhydrazin. RASCHIG. (Vgl. S. 164 bei NCl_3.)

Auch substituierte Ammoniake liefern in manchen Fällen bei der Einw. von Hypochlorit als erstes Reaktionsprod. ein substituiertes Monochloramin. So entsteht bei der Einw. von Hypochlorit anf Paranitranilin Paranitrophenylmonochloramin, $NO_2.C_6H_4.NHCl$, aus welchem dann sekundär das von MEIGEN u. NORMANN (*Ber.* **33**, (1900) 2711) dargestellte Paradinitroazobenzol entsteht. Ferner wurde die Einw. von Hypochlorit auf β-Naphthylamin, Paraamidophenol, Paraphenylendiamin, Ortho- und Paratoluidin untersucht, sowie das Verhalten von Phenol zu Chloramin. RASCHIG. — Auch die Amidogruppen der stickstoffhaltigen Kolloide (Proteide) reagieren mit Hypochlorit unter B. von charakteristischen, verhältnismäßig beständigen Chloraminen. Die Proteide der Flachsfaser bilden mit den Hypochloriten der Leinenbleiche ebenfalls Chloramine. CROSS, BEVAN u. BRIGGS (a. a. O.). S. auch CROSS u. BEVAN (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 489). — Vgl. auch S. 131, bei „Hypochlorite". [Die B. derartiger Chloramine dürfte vielleicht auch eintreten bei der Reinigung von Zuckersäften mittels Hypochloriten, welche bereits von BRANDES (1824) (vgl. *Chem. Ztg.* **32**, (1908) Rep. 299), in neuerer Zeit von HAFNER, VŘEŠTAL u. BISMER (*Österr. P.* 30 849 (1905)) vorgeschlagen worden ist. DITZ.]

B. Hydrazin- und Ammoniumsalze der Chlorwasserstoffsäure.

I. Hydrazinverbindungen. a) N_2H_5Cl. *Hydrazinmonochlorid*, *Neutrales Diammoniumchlorid*, *Sog. Hydrazinchlorhydrat.* α) *Bildung und Darstellung.* — Entsteht beim Erhitzen des Hydrazindichlorids auf 140° bis 160°. CURTIUS. — Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzoylchlorid. v. ROTHENBURG. (Vgl. $N_2H_6Cl_2$.) — Bildet sich auch bei der Einw. von Monochloramin auf NH_3 und unter gewissen Umständen bei der Einw. von Hypochloriten auf überschüssige NH_3-Lsg. RASCHIG. (Näheres vgl. NH_2Cl.)

β) *Eigenschaften.* — Es kristallisiert in langen Nadeln, schmilzt bei 89°, ist ll. in W., swl. in sd. A., aus dem es beim Erkalten schön auskristallisiert. CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521); CURTIUS u. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 30). Die Neutralisationswärme von N_2H_4 mit HCl beträgt nach BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672) 10400 cal.; nach R. BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 241): HClaq. + N_2H_5OHaq. = N_2H_5Claq. . . . . + 9650 cal., die Bildungswärme aus den Elementen: $N_2 + H_5 + Cl = N_2H_5Cl + 52.200$ cal.; die Lösungswärme von $N_2H_4.HCl$ (bei 15°, ca. 1%ige Lsg.) beträgt —5440 cal. — Der *Brechungsexponent* einer 7.5994%igen wss. Lsg. (D^{20}_{20} 1.0295) beträgt 1.34885; daraus berechnet sich die *Molekularrefraktion*: $m\frac{n-1}{D} = 28.11$. BACH. — Die Verbindung bildet mit den Chloriden des Cd, Hg, Zn, Sn Doppelsalze von der Zus. $N_2H_5Cl,R^{II}Cl_2$ und $2N_2H_5Cl,R^{II}Cl_2$. Die Doppelchloride sind in W. meist sehr ll., werden aus wss. oder alkoh. Lsg. kristallisiert erhalten. Außerdem existieren noch Diamidverbb. der Zus. $R^{II}Cl_2,2N_2H_4$. CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 311). Über Doppelsalze mit $CuCl_2$ und CuBr s. auch RANFALDI (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 95; *C.-B.* **1906** II, 998).

			CURTIUS u. JAY
N_2	28	40.88	40.95
H_5	5	7.30	7.71
Cl	35.5	51.82	51.86
N_2H_5Cl	68.5	100.00	100.52

b) $N_2H_6Cl_2$. *Hydrazindichlorid*, *Diammoniumdichlorid.* α) *Bildung und Darstellung.* — Entsteht durch Einw. von freiem Cl auf das Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg., wobei ein Teil des Hydrats unter intermediärer B. von HCl zersetzt wird. Die Rk. erfolgt nach: $3N_2H_4,H_2O + 2Cl_2 = 2N_2H_6Cl + 3H_2O + N_2$. CURTIUS u. SCHULZ. — Es kann auch aus dem sauren Sulfat durch Umsetzung mit $BaCl_2$ dargestellt werden. CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1633).

— Auch bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzoylchlorid entsteht das Dichlorid neben dem Monochlorid. v. ROTHENBURG (*Ber.* **26**, (1893) 865). — Wurde auch durch Kochen von Benzalazin mit HCl nach: $N_2(CHC_6H_5)_2 + 2H_2O + 2HCl = N_2H_4,2HCl + 2C_6H_5CHO$ von CURTIUS u. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 30) dargestellt. — Zwecks Darst. des Benzalazins werden 50 g Hydrazinsulfat in w. W. gelöst und zu dieser Lsg. 180 g Benzaldehyd zugetropft. Das filtrierte und ausgewaschene Benzalazin wird mit W. und konz. HCl versetzt (auf 57 g Benzalazin braucht man 20 g HCl) und der Benzaldehyd im Dampfstrom vollkommen abdestilliert. Der Inhalt des Destillierkolbens wird bis zur Kristallisation eingedampft. Zur Reinigung werden die Kristalle von Hydrazindichlorid in möglichst wenig W. gelöst und diese Lsg. unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigt. Der Nd. wird abgesaugt, mit konz. HCl zwei- bis dreimal gewaschen und durch Erhitzen auf dem Wasserbad getrocknet. E. EBLER (*Inaug.-Dissert., Heidelberg* **1902**, 20).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallisiert aus W. in großen, glasglänzenden, regulären Oktaedern, ll. in k. W., swl. in w. A., ist hygroskopisch, schmilzt bei 198° unter Zersetzung. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 27, 107; *Chem. N.* **55**, (1887) 288). — $D.^{20}{}_{40}$ 1.4226. — 1 T. löst sich bei 23° in 2.67 T. Wasser. Die bei 20° bestimmten spez. Gewichte der wss. Lsg. entsprechen sehr gut der Formel: $D = 0.99826 + 0.00436\,p + 0.00017\,p^2$:

p = %	D. der Lsgg. Gefunden	Ber.	Diff.
25	1.1183	1.1179	+ 0.0004
20	1.0923	1.0923	
15	1.0675	1.0675	
10	1.0436	1.0436	
5	1.0206	1.0205	+ 0.0001

Das Salz ergibt in sämtlichen Konzz. eine Kontraktion der Lsg. gegenüber ihren Bestandteilen. Die Zunahme der Kontraktion ist eine sehr regelmäßige und fast genau den Mengen des gelösten Salzes proportional. SCHIFF u. MONSACCHI (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 277). — *Neutralisationswärme* nach BACH: 2HCl aq. + N_2H_5OH aq. = N_2H_5Cl,HCl aq. + 9600 cal.; nach BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672) 10400 cal. — Zusatz von HCl zu dem noch basischen Salz (der Monoverb.) entwickelt demnach keine Wärme. Das Hydrazindichlorhydrat ist daher in Lsg. in HCl und N_2H_5Cl gespalten; damit stimmen die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen überein; ebenso der Umstand, daß die Inversionsgeschwindigkeit des Salzes für Rohrzucker dieselbe ist, wie die durch reine HCl verursachte. BACH. *Lösungswärme* von $N_2H_6Cl_2$ (bei 18°, ca. 1%ige Lsg.): —6201 cal. BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 241). — Der *Brechungsexponent* einer 9.6337 %igen wss. Lsg. ($D.^{20}_{20}$ 1.0432) ist 1.35470. Daraus berechnet sich die *Molekularrefraktion:* $R = m\frac{n-1}{D} = 42.679$. BACH.

γ) *Chemisches Verhalten.* — Beim Erhitzen schmilzt die Verb. bei 198° unter HCl-Entw. zu einem klaren Glase von Hydrazinmonochlorid. Bei schnellem Erhitzen im Reagensrohr verzischt es heftig und verpufft oft auch unter Feuererscheinung; längere Zeit bei 140° gehalten, zerfällt es vollständig in HCl, NH_4Cl, N und H und zwar quantitativ nach: $2N_2H_6Cl_2 = 2NH_4Cl + N_2 + H_2 + 2HCl$. Beim Erhitzen bis 180° geht es in N_2H_5Cl über. Mit $PtCl_4$ in saurer Lsg. tritt Zersetzung ein nach: $N_2H_6Cl_2 + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2$. TH. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 27, 107; *Chem. N.* **55**, (1887) 288). Dagegen gelang es J. THIELE (*Ann.* **270**, (1892) 1) eine Doppelverb. $(N_2H_5)_2PtCl_6$, also ein Doppelsalz des Monochlorids, als gelben Nd. zu erhalten, wenn er eine absolut-alkoholische Lsg. von Platinchlorid mit sehr konz. wss. Lsg. des Dichlorids versetzte und absoluten Ae. zufügte. — Trockenes $N_2H_6Cl_2$ wird durch vollkommen trockenes Chlor schon wenig oberhalb 100° glatt zu N oxydiert nach:

$N_2H_6Cl_2 + 4Cl = 6HCl + N_2$. Die B. von N_2O bei der Oxydation wurde nie beobachtet. Beim Erwärmen der Lsg. von $N_2H_6Cl_2$ mit Bromwasser tritt eine von heftiger Gasentw. begleitete Rk. ein; beim Abdampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade bleibt absolut kein Rückstand. E. EBLER (*Habilitationsschrift, Heidelberg* **1905**, 34 ff.). Über die Einw. von $N_2H_6Cl_2$-Lsgg. auf Stanniverbb., Arsensäure, Ammoniummolybdat, Molybdäntrioxyd in saurer Lsg., Wolframate, Vanadinpentoxyd, Pt-, Au-, Hg-, Ag-, Bi-, Cu-Salze s. E. EBLER (*Inaug.-Dissert., Heidelberg* **1902**).

			CURTIUS u. JAY	
N_2	28	26.66	26.96	26.80
H_6	6	5.71	6.01	6.03
Cl_2	71	67.63	67.41	
$N_2H_6Cl_2$	105	100.00	100.38	

II. Ammoniumverbindungen. a) *Ammoniumchlorid, Salmiak.* NH_4Cl.

α) *Vorkommen.* — Findet sich in der Nähe von Vulkanen, in den Destillationsprodd. einiger Steinkohlen (vgl. BERTELSMANN, *Der Stickstoff der Steinkohle, Stuttgart*, **1904**, S. 373) ferner in Eisenerzen, Steinsalz, vulkanischen Geröllen und in einigen Mineralwässern. (Vgl. I, 2, S. 43.) — NH_4Cl findet sich manchmal im Gaswasser in großen Mengen vor. Nach GASCH (*J. f. Gasbel.* **1873**, 85) war bei der Vergasung von Zwickauer Kohle in der Dresdener Gasfabrik soviel NH_4Cl in den Wässern der Hydraulik enthalten, daß es beim Erkalten derselben häufig auskristallisierte; der der Hydraulik entnommene Teer war im kalten Zustande brüchig und enthielt bis $50\,^0/_0$ NH_4Cl. Auch in den Vorlagewässern einer Destillationskokerei und im Dickteer der Vorlage waren nach BERTELSMANN große Mengen NH_4Cl enthalten. Nach GERLACH (*J. f. Gasbel.* **1872**, 607) enthält Kohle als solche kein Chlor; die beim Erhitzen sich verflüchtigende HCl, welche als NH_4Cl im Gaswasser auftritt, ist auf NaCl zurückzuführen, welches beim Verdunsten des den Kohlen anhaftenden Grubenwassers zurückbleibt. Vgl. BERTELSMANN (a. a. O.) — Über das Vorkommen von NH_4Cl im Steinsalz s. A. VOGEL (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 625); in Carnallit s. DIEHL (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 64); NEIMKE (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 715). — Ein Vorkommen von NH_4Cl in Kristallen von der Vesuveruption des Jahres 1869 beschreibt KENNGOTT (*Jahrb. Min.* **1871**, 405; *J. B.* **1871**, 1184), der Vesuveruption im April 1906 J. STOKLASA (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 740). — Der Harn der Kamele enthält etwas NH_4Cl. LUNGE-KÖHLER (*Steinkohlenteer u. Ammoniak* **2**, (1900) 228).

β) *Bildung.* — 1. Gleiche Volumina HCl- und NH_3-Gas verdichten sich unter Wärmeentw. schnell zu NH_4Cl. S. auch HUGHES (*Phil. Mag.* **35**, 531; *J. B.* **1893**, 235); BAKER (*Chem. N.* **69**, (1894) 270). (Vgl. bei Physikalische Eigenschaften, S. 172.) — 2. Entsteht auch durch Erhitzen von $N_2H_6Cl_2$ auf 140°. CURTIUS. (S. bei Hydrazindichlorid.) — 3. Bei der Einw. von gasförmigem HCl auf wasserfreie N_3H entsteht NH_4Cl in derselben Weise, wie es CURTIUS für verdünnte wss. Lsgg. festgestellt hat, d. h. nach: $3N_3H + HCl = NH_4Cl + 4N_2$. DENNIS u. ISHAM (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 18; *C.-B.* **1907** I, 931). — S. auch BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 249). — 4. Bei der Einw. von NH_2Cl auf NH_3 nach: $3NH_2Cl + 2NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl$. RASCHIG (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 926). (Vgl. S. 165 bei Monochloramin.) — 5. Beim Erhitzen von NH_4J in trockenem HCl-Gas wird bei 360° bis 440° etwas NH_4Cl gebildet. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 200; *J. B.* **1867**, 171). — 6. Bei der Oxydation von Krokonsäure mittels Hydroxylaminchlorid zu Leukonsäure, NIETZKI u. BENCKISER (*Ber.* **19**, (1886) 303), von Oxanthranol zu Anthrachinon, E. v. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 492) und von Triphenylvinylalkohol, H. BILTZ (*Ber.* **29**, (1896) 2080) geht das Hydroxylaminchlorid in NH_4Cl über. — 7. Entsteht auch beim Erhitzen von Hydroxylaminchlorhydrat. (Vgl. dort.) — 8. Beim Erhitzen von Ammoniumperchlorat. (Vgl. dort.) — 9. Bei der Einw. von NH_3-Gas auf Säurechloride, gewisse Metallchloride (wie $HgCl_2$) usw. (Vgl. bei diesen Verbb.)

γ) *Darstellung.* 1. *Aus Ammoniakwasser.* — Aus dem bei Darst. von Steinkohlenleuchtgas gewonnenen Ammoniakwasser, welches neben wenig freiem NH_3

Ammoniumkarbonat -sulfid, -thiosulfat, -sulfat, -sulfit, -cyanid, -ferrocyanid (manchmal -chlorid) und -rhodanid enthält. Man erhitzt das Ammoniakwasser unter Zusatz von Kalkhydrat zum Sieden, kocht bis etwa $^1/_{10}$ der Fl. und mit dieser NH_3 ganz oder fast ganz abdestilliert ist, leitet die Dämpfe durch ein in k. W. liegendes Schlangenrohr und läßt das Destillat in einen mit HCl gefüllten, mit Pb ausgeschlagenen Holzkasten fließen. Die gewonnene Salmiaklsg. liefert durch Abkühlen und nötigenfalls durch Einengen den Salmiak des Handels. In gleicher Weise dient das durch trockene Dest. von Knochen oder anderen tierischen Abfällen oder durch Dest. von faulendem Harn gewonnene, mit Ammoniumkarbonat beladene W. Unreineren Salmiak erhält man durch Neutralisieren des Ammoniakgaswassers mit roher HCl und Abdampfen, oder durch Zerlegung dieser Fl. mit $CaCl_2$ oder $MnCl_2$ und Abdampfen des Filtrats. Aus der mit HCl schwach sauer gemachten Fl. läßt man den Teer absetzen und dampft die mit Kalk, $CaCO_3$ oder Ammoniakwasser schwach alkalisch gemachte Fl. in eisernen Pfannen ein. Die genügend konz. Lsg. läßt man in zylindrischen Bottichen auskristallisieren. S. auch Dubosc u. Henzey (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 614; *J. B.* **1890**, 2685).

2. *Aus Ammoniumsulfat.* — Durch Neutralisation mit H_2SO_4 oder indem man die Lsg. durch Gips filtriert (wobei sich nach Margueritte (*Bull. soc. chim.* [2] **2**, 471; *J. B.* **1864**, 768) ein Zusatz von $CaCl_2$ nützlich erweist), stellt man eine Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ dar, welche mit Kochsalz vermischt und siedend eingedampft, zuerst Na_2SO_4 und hierauf Salmiak abscheidet; letzterer wird durch Sublimation mit Kochsalz rein erhalten. S. auch H. Schiff (*Ann.* **114**, (1860) 68). — Nach Schmidtborn (*Chem. Ztg.* **10**, (1886) 1499) wird NH_4Cl durch Umsetzung von $(NH_4)_2SO_4$ mit KCl dargestellt. — Vgl. auch T. Cryer (*Engl. P.* 14199 (1898)). — Über die technische Darst. von NH_4Cl s. auch M. Adler (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 201, 226) und Lunge-Köhler (*Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks*, 4. Aufl. **1900** II, 228). [NH_4Cl wird zuweilen auch in der Technik durch Sublimation eines Gemisches von rohem $(NH_4)_2SO_4$ und überschüssigem Abfallsalz (NaCl) dargestellt. H. Ditz.]

3. *Aus tierischen Abfällen, Kohle und NaCl.* — Man verbrennt in besonderen Öfen ein Gemenge von Steinkohle, Kochsalz, tierischen Abfällen und Thon und sublimiert den dabei erzeugten Ruß: Lüttich'sche *Salmiakbereitung.* — Beim Begießen eines in Brand geratenen, kohlehaltigen Aschenhaufens mit NaCl- und SO_2-haltigem W. entstand nach French (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 735; *J. B.* **1888**, 2677) NH_4Cl, worauf ein Verfahren zur Darst. gegründet werden soll. — In Ägypten sublimierte man den beim Verbrennen von kochsalzhaltigem Kamelmist erhaltenen Ruß zwecks Gewinnung von NH_4Cl. — Früher wurde auch durch Sättigung von faulendem Harn mit HCl Salmiak gewonnen. — In Indien wurde Mist mit NaCl gemischt verbrannt und der aufgefangene Ruß sublimiert. Lunge-Köhler (a. a. O. S. 229).

4. *Sonstige Verfahren und Vorschläge.* — Die Fabrikation von NH_4Cl aus Ammoniumkarbonat bzw. den entsprechenden Abfalllaugen der Ammoniaksodafabrikation durch Fällung mittels $CaCl_2$ beschreibt Adler (a. a. O.). — Ein Verfahren von Wülfing (*D. R.-P.* 121744 (1899); *C.-B.* **1901** II, 151) bezweckt die Darst. von NH_4Cl aus $FeCl_2$-Laugen von der Eisenbeize. — Ein ähnlicher Vorschlag von Kuentz beruht auf der Sättigung von rohem Gaswasser mit unreinem $FeCl_2$, das man aus Pyritschiefern und NaCl gewinnt. Kuentz schlug ferner vor, NH_4Cl durch direkte Dest. von Ammoniakwasser in eine HCl-saure Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ darzustellen. Vgl. Lunge-Köhler (a. a. O., S. 231). — Ein eigenartiger Vorschlag von J. Raschen u. J. Brock (*Engl. P.* 7287 u. 7288 (1896)) besteht darin, daß NOCl mit überschüssigem H über erhitzten, platinierten Asbest geleitet wird. Das NOCl wird durch Erhitzen von $NaNO_3$ und NaCl mit H_2SO_4, Absorption der Gase durch konz H_2SO_4 und Umsetzung der gebildeten Nitrosylschwefelsäure mit NaCl erhalten. An Stelle von H kann auch ein sauerstofffreies, wasserstoffhaltiges Gasgemisch verwendet werden. Die Rk. verläuft nach: $NOCl + 6H = NH_4Cl + H_2O$. — In einer Destillationskokerei des rheinisch-westfälischen Industriegebietes wurden die NH_4Cl-haltigen Vorlagewässer und der Dickteer auf Salmiak verarbeitet. Bertelsmann (vgl. bei Vorkommen).

δ) *Reinigung.* 1. *Durch Sublimation.* — Der durch teerige Verunreinigungen dunkel gefärbte Rohsalmiak wird in dünner Schichte auf Eisenplatten soweit erhitzt, daß W. und freie Säure weggehen und die teerigen Stoffe zum großen Teile verkohlt werden.

Das grauweiße Prod. kommt jetzt schnell in die Sublimiergefäße (irdene Töpfe, große Glasballons, eiserne Kessel) und wird der Sublimation unterworfen. Hierbei setzt Cr. Calvert (*Dingl.* **164**, 121; *J. B.* **1861**, 898) 5% saures Calciumphosphat oder 3% Ammoniumphosphat zu, wodurch das Eisen als Phosphat zurückgehalten wird. Dieser Zusatz ist nach Adler (a. a. O.) für die Technik zu teuer. Dagegen empfiehlt sich ein Zusatz von 20 bis 25% Superphosphat. Schon durch die geringsten Spuren Eisen wird das Prod. gelb bis blutrot geädert. Die Sublimation muß sehr langsam erfolgen. Adler.

2. *Durch Umkristallisieren.* — Durch Umkristallisieren aus heißem W., dem man bei Eisengehalt des Salmiaks Ammoniakwasser, bei gefärbtem Salmiak Tierkohle zusetzt. S. auch W. Hempel (*Ber.* **21**, (1888) 897). — Um ein ganz eisenfreies Prod. zu erzeugen, leitet man ganz wenig Chlorgas (nicht im Überschuß) durch eine sd. NH_4Cl-Lsg., setzt etwas NH_3 zu, filtriert von ausgeschiedenem Ferrihydroxyd ab und läßt kristallisieren. Lunge-Köhler (a. a. O., S. 242). Aus rein wss. Lsg. erhält man nur sehr kleine, vollkommen undurchsichtige Kristalle; durch Zufügen von Ammoniumkarbonat wurde NH_4Cl in klaren, durchsichtigen Blättchen erhalten. M. Le Blanc u. Rohland (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 276). — Auf Zusatz geringer Mengen von $MnCl_2$ scheidet sich NH_4Cl in großen, schönen Kristallen aus. Vgl. Raschig (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1754). Ähnlich wirkt ein Zusatz von etwas $FeCl_3$. Vgl. Krickmeyer (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 71).

3. *Darst. von chemisch reinem NH_4Cl nach* Stas (*Unters. über die Proport. und Atomgew.*, deutsch von Aronstein, *Leipzig* **1867**, 49). — 10 Liter gesättigter kochender Salmiaklsg. werden mit 1 Liter HNO_3 von 1.4 spez. Gew. vermischt. Man kocht, solange sich noch Cl entwickelt, läßt erkalten, löst das sich abscheidende NH_4Cl in kochendem W. und kocht mit $^1/_{20}$ des Volums an HNO_3 bis zum Aufhören der Chlorentw. Die Fl. wird verd., so daß sich beim Erkalten nichts ausscheidet, auf Kalkhydrat gegossen und erhitzt. Man wäscht das entweichende NH_3 mit W., läßt es vom W. aufnehmen, neutralisiert fast ganz mit HCl-Gas, sammelt den beim Erkalten und Einengen sich ausscheidenden Salmiak, trocknet ihn bei 100° im NH_3-Strom und sublimiert bei möglichst niedriger Temp. in einem Kolben, dessen Hals mit trocknem Ammoniakgase gefüllt erhalten wird. Nur wenn man diese Sublimation in Kolben von hartem Kalinatronkalkgas vornimmt, ist der erhaltene Salmiak natriumfrei. aus Kolben gewöhnlichen Glases nimmt er Spuren Natrium auf. Auch so enthält er noch NH_3 kondensiert, welches durch Erhitzen bis zur Entw. von Dämpfen entfernt wird. — Oder man erhitzt 2 kg käufliches Ammoniumsulfat mit $1^1/_2$ kg konz. H_2SO_4, bis sich das Sulfat unter Aufbrausen zu zersetzen beginnt, tropft in die dunkel gefärbte Mischung HNO_3, bis sie farblos geworden, und zerstört damit die im Ammoniumsalz vorhandenen organischen Ammoniake und anderen Verunreinigungen. Aus dem so gereinigten Sulfat wird in der früher angegebenen Weise NH_3 und NH_4Cl dargestellt. Stas.

ε) *Physikalische Eigenschaften.* — Der kristallisierte Salmiak ist kubisch (pentagon-ikositetraedrisch). Natürliche durch Sublimation entstandene Flächen zeigen die Formen: {100}, {110}, {111}, {211}, {321}. Aus rein wss. Lsg. bilden sich nur oktaedrische Kristallskelette. {111} entsteht aus $AlCl_3$-haltigen Lsg. Retgers (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 267, 385). {100} bildet sich in Lsgg. verschiedener Metallchloride; einige Chloride, zumal $FeCl_3$, werden dabei in beträchtlicher Menge von dem Salmiak aufgenommen: das Wachstum solcher Kristalle findet dann besonders nach den Ecken des Hexaeders, unter B. vierseitiger Rosetten statt. Johnsen (*Jahrb. Miner.* **2**, (1903) 93). Das Ikositetraeder {211} ist die häufigste Form an natürlichen wie künstlichen Kristallen. Häufig sind die Kristalle so verzerrt ausgebildet, daß scheinbar hexagonale Kristalle vorliegen. Durch Kombination von {211} mit {311}, oder {522} mit unvollzählig ausgebildeten Flächen entstehen oft anscheinend tetragonal trapezoedrische Kristalle. Slavik (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 268). Auch trigonal verzerrte Formen treten auf. Wöhler (*Ann.* **70**, (1849) 231); Kraus (*Z. Kryst.* **33**, (1900) 160). Pentagonikositetraeder {875} wurde beobachtet von Tschermak (*Min. petrogr. Mitt.* **4**, (1881) 531). {943} von Slavik (a. a. O.) Zwillinge nach {111}. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {100}. Sehr plastisch. — Brechungsindices: Grailich (*Kryst. opt. Untersuch. Wien* **1858**, 76). Gehört nicht der isomorphen Gruppe von KCl, KBr und KJ an; hat aber wahrscheinlich eine zweite ebenfalls kubische, mit KCl isomorphe Modifikation. Groth. Siehe auch Groth (*Z. Kryst.* **1906** I, 167, 182). — NH_4Cl zeigt nach Lehmann die merkwürdige Eigenschaft, sich mit den Chloriden verschiedener Schwermetalle zu vermischen, ohne daß eine Isomorphie mit diesen Salzen angenommen werden kann. S. auch Retgers (*Z. physik. Chem.* **9**, 267; *J. B.* **1892**, 16) und Lehmann (*Ann. Wied.* **25**, (1885) 173) über die Formänderungen von NH_4Cl-Kristallen bei der Kristallisation von NH_4Cl aus mit $CdCl_2$ verunreinigten Lsgg.; über die NH_4Cl-Kristalle, die sich auf dem Zn einer Léchanchébatterie ansetzen, s. Longi (*Gazz. chim. ital.* **11**, (1880) 514). — S. auch A. Buchner (*Arch. Pharm.* [2] **147**, 53; *J. B.* **1871**, 275); Geisenheimer u. Leteur (*Compt. rend.* **110**, (1890) 576).

Luftbeständiges, scharf salzig schmeckendes, neutrales Salz. Verdichtet je nach den Bildungsverhältnissen HCl oder NH_3, letzteres läßt sich durch Erhitzen bis zur beginnenden Dampfbildung entfernen. STAS. Zähe, schwierig zu pulvern. Verdampft nicht bei gewöhnlicher Temp. FARADAY. Läßt sich durch starken Druck zwischen hydraulischen Pressen bei 50 bis 100° in steinharte Stücke verwandeln. W. HEMPEL (*Ber.* **21**, (1888) 897). S. auch W. SPRING (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 532).

Dichte. — 1.45 WATTSON; 1.50 KOPP; 1.522 SCHRÖDER, H. SCHIFF (*Ann.* **108**, (1858) 23); 1.528 MOHS; 1.55 BUIGNET; $D.^{3.9}$ 1.533 JOULE u. PLAYFARI (*J. B.* **1847** u. **1848**, 58); $D.^{19}$ 1.522 SCHIFF u. MONSACCHI (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 277); $D.^{22}$ 1.532±0.001 KRICKMEYER (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 53); 1.420 MUSSCHENBROEK; 1.5442 HASSENFRATZ. vgl. KRICKMEYER (a. a. O., S. 71); s. auch LE BLANC u. ROHLAND (a. a. O.); $D.^{-188}$ 1.578 DEWAR (*Chem. N.* **85**, (1902) 277); 1.531 bis 1.533 GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1903) 128).

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verflüchtigen sich nach KRAUT (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1893) 278) in 269 Stunden 48.9%; verdampft beim Erhitzen bis nahe zum Rotglühen, ohne zu schmelzen und sublimiert als lockeres Kristallpulver, bei raschem Erhitzen und verhältnismäßig kleinen Sublimiergefäßen in glasigen, festen, faserig kristallinischen Massen. Nach STAS ist gereinigter und im Ammoniakstrome aus einer Platinretorte sublimierter Salmiak dicht, farblos, durchscheinend; durch Sublimation im Vakuum bei möglichst niedriger Temp. wird er als durchsichtige, stark lichtbrechende Kruste erhalten, die beim Loslösen undurchsichtig wird. Beide Modifikationen, die glasartige und die undurchsichtige, zeigen verschiedenes spezifisches Gewicht. STAS.

Spezifisches Gewicht des Dampfes. — 0.89 BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **68**, 416; *Berzel. J. B.* **19**, 195); bei 350°: 1.01, bei 1040°: 1.00 DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **49**, 239; *Ann.* **113**, 42; *J. B.* **1859**, 25. — *Compt. rend.* **56**, 891; *Ann.* **127**, 274; *J. B.* **1863**, 37). Demnach erfüllen 53.5 Gewichtsteile (1 Mol. Salmiakdampf) nahezu den Raum von 2 Mol. H. (Ber. 0.924 spez. Gew.), und zwar entweder nach H. KOPP (*Ann.* **105**, (1858) 390; **127**, (1863) 113) und Anderen, weil bei der Temp., bei welcher die DD. bestimmt wurde, der Salmiak in ein Gemenge von HCl und NH_3 zerfällt, oder nach H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **56**, 729; *Ann.* **127**, 108; *J. B.* **1863**, 40), weil dem NH_4Cl eine abnorme DD. zukommt. Erhitzt man NH_4Cl in einer Wasserstoff- (oder Stickstoff-, THAN) Atmosphäre zum lebhaften Sublimieren, wobei die Temp. nach DEVILLE 400 bis 500° beträgt, und läßt den Dampf durch einen Asbestpfropf (oder Salmiakpropf, THAN) gehen, so diffundiert mehr vom leichteren NH_3, während mehr vom schwereren HCl zurückbleibt, ein Beweis, daß beide Gase im Salmiakdampfe unverbunden vorhanden sind. PEBAL (*Ann.* **123**, 199; *J. B.* **1862**, 5). Hier bewirkt das ungleiche Diffusionsvermögen der Gase die Zers., vermischt man vorher auf 350° erhitztes NH_3- und HCl-Gas bei dieser Temp., so vereinigen sich beide unter Wärmeentw., welche ein Steigen der Temp. auf 394.5° bewirkt. DEVILLE (*Compt. rend.* **56**, 729; *Ann.* **127**, 108; *J. B.* **1863**, 40. — *Compt. rend.* **59**, 1157; *J. B.* **1864**, 80). Diese Wärmeentw. bestreitet K. THAN (*Ann.* **131**, 129; *J. B.* **1864**, 77), welcher ein mit HCl und ein zweites mit NH_3 gefülltes Rohr, beide zuvor auf 350° erhitzt, vermischte, ohne Volumveränderung eintreten zu sehen. Sind die Gase nur auf 330 bis 340° erhitzt, so tritt Salmiakbildung ein, also waren DEVILLES Gase nicht genügend erhitzt. THAN. Dagegen ist nach LIEBEN (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, 90; *J. B.* **1864**, 82) die Wärmeentw. dadurch bedingt, daß sich ein Teil der Gase zu NH_4Cl vereinigt, und demnach mit der Annahme, der größere Teil des NH_4Cl sei zu HCl und NH_3 zerfallen, wohl vereinbar; auch berechnet WANKLYN (*Phil. Mag.* [4] **29**, 112; *J. B.* **1864**, 82), aus DEVILLES Bestimmung der DD. (1.01 bei 350°), daß dieser Dampf 17.2% Salmiakdampf, 82.8% NH_3- und HCl-Gas enthalten habe. — Nach BAKER (*Chem. N.* **69**, 270; *J. B.* **1894**, 297) wird NH_4Cl beim Erhitzen in einem Rohre aus weichem Glase zersetzt, indem bei der Abkühlung eine Bindung von HCl durch die Alkalien des Glases erfolgt

und im Gasraum die äquivalente Menge NH_3 bleibt. Beim Erhitzen in einem Rohre aus hartem Glas findet keine Zers. statt. Trockener NH_4Cl-Dampf dissoziiert nicht, ebenso wie die B. von NH_4Cl aus trockenem NH_3 und trockenem HCl nicht erfolgt. Die Einw. des W. könnte mit elektrischen Erscheinungen zusammenhängen. Führt man in ein Gemisch von trockenem NH_3 und HCl Platten mit stark entgegengesetzten Ladungen ein, so erfolgt eine Sonderung der beiden Gase, ohne daß eine Entladung stattfindet. Das NH_3 geht an die Kathode, HCl an die Anode. Die von S. Gutmann (*Ann.* **299**, (1897) 267) gemachten Einwände bezüglich der Richtigkeit der Angaben von Baker werden von diesem (*Chem. N.* **77**, 198; *J. B.* **1898**, 242) widerlegt. S. auch Hughes (*Phil. Mag.* **35**, 531; *J. B.* **1893**, 234). Über die DD. s. auch Kekulé (*Ann.* **106**, (1858) 143); Cannizaro (*J. B.* **1859**, 12); Ad. Wurtz (*Repert. chim. pure* **2**, 38; *J. B.* **1859**, 30); Bödecker (*J. B.* **1859**, 28); Erlenmeyer (*Z. Chem.* **1863**, 620, 650 u. 736; *J. B.* **1863**, 42); Marignac (*J. B.* **1863**, 41; **1864**, 83); Wanklyn u. Robinson (*Compt. rend.* **56**, 1237; *J. B.* **1863**, 40) und eine Zusammenstellung der Versuche und Verhandlungen über abnorme Dampfdichten von Poggiale (*J. Pharm.* [4] **1**, 369). Ferner C. Böttinger (*Ber.* **11**, (1878) 2004); Reinh. u. Rud. Blochmann (*Ber.* **24**, (1891) 2765); A. A. Brenemann (*Chem. N.* **61**, (1890) 153; *J. B.* **1890**, 411); Tommasi (*Ber.* **14**, (1881) 353); Neuberg (*Ber.* **24**, (1891) 2543); Pullinger u. Gardner (*Chem. N.* **63**, 80; *C.-B.* **1891** I, 487); Ramsay u. Young (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 244).

Über die Tensionen des festen Salmiaks s. Horstmann (*Ber.* **2**, (1869) 137), über die Verdampfungswärme Marignac (*Compt. rend.* **67**, (1868) 877). — Über die Leitfähigkeit des NH_4Cl-Dampfes s. v. Hemptinne (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 267); Braun (ebda **13**, (1894) 158).

Thermisches Verhalten. — *Spez. Wärme* von NH_4Cl zwischen 15 und 45° 0.373 Kopp; zwischen 23 und 100° 0.3908. Neumann (*Pogg.* **126**, (1865) 123). — Die *Bildungswärme* von NH_4Cl ist nach Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779): $Cl + H_4 + N = +76700$ cal., nach Thomsen + 75800 cal. — Die Bildungswärme für (NH_3aq.HClaq) ist nach Thomsen (*Ber.* **4**, (1871) 941) 12270, nach Favre u. Silbermann 13536 cal. S. auch Berthelot. — $HCl + NH_3 = NH_4Cl + \ldots.$ 44460 cal. Raabe (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1882) 158); nach Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1879) 449) 41910 cal. S. auch Thomsen (*Ber.* **6**, (1873) 1310). — Die *Lösungswärme* von NH_4Cl ist nach Long (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 72) —3880 cal. S. auch Thomsen (*Thermochem. Untersuchungen*, Bd. III, S. 109, 187); Favre u. Valson (*Compt. rend.* **77**, 802; *J. B.* **1873**, 87). — Über die latente *Verdampfungswärme* s. Marignac (*Ann.* **149**, (1869) 354); über die spez. Wärme der Lsgg. s. Thomsen (*Pogg.* **142**, (1871) 337); Winkelmann (*Pogg.* **149**, (1873) 1); Marignac (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 113; *J. B.* **1876**, 68).

Löslichkeit. — Löst sich in W. unter starker Abkühlung — 30 T. mit 100 T. W. gemischt, bewirken, daß die Temp. von 13.3° auf —5.1°, also um 18.5° sinkt, Rüdorff (*Ber.* **2**, (1869) 68) — und zwar lösen nach Alluard (*Compt. rend.* **59**, 500; *Ann.* **133**, 292; *J. B.* **1864**, 93) 100 T. W. bei t° und 718 mm Druck:

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
	28.40	32.84	37.28	41.72	46.16	50.60	55.04	59.48	63.92	68.36	72.80	77.24

nach G. J. Mulder (*J. B.* **1866**, 66) 100 T. W. bei 10° 33.3, bei 11° 33.7, bei 18.75° 36.7, beim Sieden 87.3 T. NH_4Cl. — 100 T. der bei 13 bis 16° gesättigten Lsg. enthalten 26.16 T. NH_4Cl, v. Hauer (*J. prakt. Chem.* **103**, 114; *J. B.* **1868**, 36); spez. Gew. der bei 15° gesätt. Lsg. 1.0752. Michel u. Krafft (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, 471; *J. B.* **1854**, 295). 1 T. NH_4Cl löst sich in 2.7 T. W. von 18.75° zu einer Fl. von 1.08 spez. Gew. Karsten. — Spez. Gew. (s) bei p % an NH_4Cl bei 15° nach G. Th. Gerlach (*J. B.* **1859**, 42) und bei 19° nach H. Schiff (*Ann.* **110**, (1859) 74):

p	5	10	15	20	25	26.197 (Gesättigt).	
s	1.0158	1.0308	1,0452	1.0593	1.0730	1.0760	Gerlach.
s	1.0145	1.0293	1,0438	1.0579	1.0714	—	Schiff.

(Hiernach löst sich im Mittel der nahe übereinstimmenden Bestimmungen von Alluard, v. Hauer und Gerlach 1 T. NH_4Cl in 2.83 T. W. von 15°.) — Für das spez. Gewicht der Lsgg. bei 19° ergab sich die Interpolationsformel: $D = 1 + 0.00294p + 0.0000008\,p^2$ —

0.00000016 p^3 (p = %). SCHIFF. — Über die D. von NH_4Cl-Lsgg, s. auch F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **26**, (1885) 161); RUPPIN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 467); BULIGINSKI (*Pogg.* **134**, (1868) 453); GROTRIAN (*Pogg.* **160**, (1877) 247); PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 680); THOMSEN (*Pogg.* **142**, (1871) 337). Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physikal.-chem. Tabellen* **1905**, S. 320 u. 341). — Über Temperaturkorrektionstafeln für die Dichten von NH_4Cl-Lsgg. s. FUCHS (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 904).

Für die Lsgg. von NH_4Cl fanden H. SCHIFF u. MONSACCHI (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 277) folgende Daten:

$D._4^{19}$	1.0846	1.0714	1.0579	1.0498	1.0293	1.0145
$\%NH_4Cl$ in der Lsg.	30	25	20	15	10	5
Ausdehnung für 100 g. Lsg.	2.381	1.794	1.226	0.817	0.444	0.1445

Während bei der Lsg. vieler fester Substanzen eine Kontraktion stattfindet, tritt bei der Lsg. von NH_4Cl in W. eine Volumzunahme ein. Dies wurde zuerst von MICHEL u. KRAFFT (a. a. O.) festgestellt, dann von H. SCHIFF (*Ann.* **109**, (1859) 325; **113**, (1860) 349) und von GERLACH (*Spez. Gewicht von Salzlsgg. usw., Freiburg* **1859**; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 271) bestätigt. Letzerer hat die Ausdehnung von NH_4Cl-Lsg. verschiedener Konz. zwischen 0 und 100° ermittelt. Vgl. auch SCHIFF u. MONSACCHI (s. oben). — Nach W. W. J. NICOL (*Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 567) erfährt NH_4Cl beim Lösen in W. keine Kontraktion.

	p	d_1	d_2
NH_4Cl	20.68	1.06003	1.07515
$D.^{20}_{20} = 1.53$	14.84	1.04408	1.05219
	8.64	1.02603	1.02872

p = % Gehalt der Lsg. an Salz, d_1 das gefundene, d_2 das nach der Formel $100 \Big/ \left(\frac{p}{d} + \frac{P}{D}\right)$ berechnete spez. Gew.; P und D bedeuten % W.-Gehalt und spez. Gew. des W.; als Einheit wurde W. von 20° gewählt. NICOL. Die Kontraktion beim Mischen gleicher Volumina einer gesättigten Salzlsg. mit W. untersuchte BROOM (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 604). Bei 36.6 T. wasserfreiem NH_4Cl beträgt die Kontraktion 0.273%. — S. auch LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **121**, (1895) 100). — Über den kubischen Ausdehnungskoeffizienten von NH_4Cl-Lsgg. s. C. BENDER (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 872). — Nach E. v. STACKELBERG (*Z. physik. Chem.* **20**, 337; *J. B.* **1896**, 28) waren in 1 g Lsg. gelöst bei 0 Atm. 0.272 g, bei 500 Atm. 0.258 g. S. auch BRAUN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 259). — Über beobachtete Veränderungen von NH_4Cl-Lsgg. nach Verlauf von einigen Jahren s. LEEDS (*Chem. N.* **39**, 17; *J. B.* **1879**, 1033) und CORNWALL (*Am. Chem. J.* **2**, (1880) 45). — Aus der gesättigten wss. Lsg. fällt konz. HCl einen Teil des Salmiaks kristallinisch. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 199). Die Löslichkeit von NH_4Cl in HCl nimmt mit steigendem HCl-Gehalt ab. Die sich abscheidenden Kristalle enthalten kein Kristallwasser. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 551; *J. B.* **1881**, 154). Über die Löslichkeit von NH_4Cl in Ggw. von HCl und die Änderung der Dichten dieser Lsgg. bei verschiedener Konz. s. auch R. ENGEL (*Compt. rend.* **102**, (1886) 619); JEANNEL (*Compt. rend.* **103**, 381; *J. B.* **1886**, 145). — Die Löslichkeitserniedrigung des NH_4Cl durch die Ggw von NH_3 führt ENGEL (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 15, 17; *J. B.* **1891**, 206) auf die mögliche B. von Doppelverbb. von NH_4Cl und NH_3 zurück, wie sie von TROOST (*Compt. rend.* **88**, (1879) 578) dargestellt worden sind. (Vgl. S. 179.) Über die Löslichkeit von NH_3 in NH_4Cl-Lsgg. s. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 268). — Über die Löslichkeit von $CaCO_3$ in heißen NH_4Cl-Lsgg. s. SCHREIB (*Z. angew. Chem.* **2**, (1889) 211); von $CaSO_4$ in NH_4Cl-Lsgg. s. DROEZE (*Ber.* **10**, (1877) 330); TILDEN u. SHENSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **38**, 311; *J. B.* **1885**, 105).

Der Sdp. der gesättigten wss. Lsg. ist 115.8° bei 718 mm Druck. ALLUARD. Der Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. liegt bei —15.4°; dieselbe Temp. wird durch Vermischen von 25 T. NH_4Cl mit 100 T. Schnee erzeugt.

Rüdorff (*Pogg.* **122**, 137; *J. B.* **1864**, 95). Der Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. ist —15.8°. Coppet (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 239). S. auch Guthrie (*Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 269; [5] **1**, (1876) 360); Meerburg (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 203); ferner W. Biltz (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 198); Loomis (*Wied. Ann.* **57**, (1896) 502). Für 1% NH_4Cl-Lsgg. ist die Gefrierpunktserniedrigung 0.639, die Dampfspannungsverminderung 0.0565 × 7.6. Raoult (*Compt. rend.* **87**, (1878) 167). — Die molekulare Erniedrigung beträgt 7.07 bis 7.26. L. C. de Coppet (*Compt. rend.* **131**, (1900) 178). — Die %ige Dampfspannungserniedrigung, welche 1 Mol. in 100 Mol. W. hervorruft, ist 1.99. J. Walker (*Z. physik. Chem.* **2**, 602; *J. B.* **1888**, 193). Über Dampftensionen in NH_4Cl-Lsgg. (über die relative und molekulare Spannkrafterniedrigung) s. Tamman (*Wied. Ann.* **24**, 523; *J. B.* **1885**, 95); über die thermodynamische Beziehung des Dampfdrucks zu der des Wassers s. Ramsay u. Young (*Phil. Mag.* [5] **21**, 33; *J. B.* **1886**, 198).

Über das *Leitungsvermögen* von wss. NH_4Cl-Lsgg. s. Lenz (*Wied. Ann. Beibl.* **2**, 710; *J. B.* **1878**, 141); J. H. Long (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 613); Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 285); de Vries (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 103); Kohlrausch u. Grotrian (*Göttinger Nachr.* **1874**, 504; *J. B.* **1874**, 139). Die molekulare Leitfähigkeit von NH_4Cl ist 904×10^{-8}. Kohlrausch (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 1,145); vgl. Arrhenius (Ostwalds *Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. **160**, 71), S. auch Kohlrausch (*Wied. Ann.* **26**, (1885), 161; van't Hoff u. Reicher (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 198). — Die Werte des Leitungswiderstands bei verschiedener Konz. sind:

1/20	1/200	1/1000	1/4000
0.743	0.730	0.724	0.724.

Bouty (*Compt. rend.* **98**, (1884) 140). S. auch Arrhenius (*Recherches sur la conductibilité galvanique des electrolytes, Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 260). — Aus durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an NH_4Cl berechnete S. M. Johnston (*Trans. Roy. Soc. of Edinburgh* **45** I, 193; *C.-B.* **1906** II, 1104) die Siedepunktskonstante der Lsgg. — Über den Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens s. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **35**, 445; *C.-B.* **1906** I, 1813). — Die molekulare Leitfähigkeit von NH_4Cl in fl. NH_3 ist der Größenordnung nach identisch der für wss. Lsgg. Für eine Verdünnung (V) von 55 Litern fl. NH_3 einer gelösten Grammmolekel des Salzes ist $\mu = 99$ (bei —34°). Für W. bei V = 55.7 bei +18° $\mu = 105$. Cady (*J. of Phys. Chem.* **1**, 707; *J. B.* **1897**, 268). — NH_4Cl ist in wss. Lsg. schon bei mäßigen Verdünnungen weitgehend in seinen Ionen gespalten. Die Dissoziation in verdünnten Lsgg. nähert sich der des KCl und NaCl. Vgl. auch Noyes (*Z. physik. Chem.* **9**, (1882) 608). — Über die Hydrolyse des NH_4Cl in wss. Lsg. s. „Chemisches Verhalten" 1).

Die relative molekulare *Kompressibilität* von NH_4Cl-Lsgg. ist 0.961 (700 Mol. in Lsg.), 0.933 (1500 Mol. in Lsg.). Die *Oberflächenspannung* (Prod. aus Steighöhe u. D.) ist 113.06 (700 Mol.), 114.48 (1500 Mol.). Röntgen u. Schneider (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 165; **31**, (1888) 1000). S. auch Canestrini (*Riv. Scientif. industr.* **1892**, 33; *J. B.* **1892**, 230); Forch (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 744); Whatmough (*Z. physik. Chem.* **39**, (1902) 154). Über wirkliche und scheinbare *Kompressibilitätskoeffizienten* s. F. Braun (*Wied. Ann.* **30**, (1887) 250); M. Schumann (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 14). — Die *Viskosität* von NH_4Cl-Lsgg. verschiedener Konz. wurde von A. Sprung (*Arch. phys. nat.* **53**, 112; *J. B.* **1875**, 38) bestimmt. Bei hinreichend niedriger Temp. erhöht das NH_4Cl die Ausflußgeschwindigkeit des W., während es dieselbe bei höherer Temp. vermindert, und zwar im Verhältnis seiner Konz. Sprung. — Über die Zunahme der Viskosität durch Druck bei konz. wss. Lsgg. von NH_4Cl s. R. Cohen (*Wied. Ann.* **45**, 666; *J. B.* **1892**, 235), über die Kapillargeschwindigkeit wss. NH_4Cl-Lsgg. Decharme (*Ann. Chim. Phys.* [4] **27**, (1872) 228), über die Ausflußgeschwindigkeit aus Kapillarröhrchen Hübener (*Pogg.* **150**, (1873) 248), über die innere Reibung von NH_4Cl s. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **1**, 285; *J. B.* **1887**, 152). — Über die freie *Diffusion* von NH_4Cl s. Scheffer (*Ber.* **15**, (1882) 788). Die Diffusionsgeschwindigkeit des NH_4Cl ist im Vergleich zu den Chloriden der Alkalien verkehrt proportional dem Molekulargewicht. Enklaar (*Arch. néerland.* **17**, 232; *J. B.* **1882**, 92). — S. auch Marignac (*N. Arch. phys. nat.* **50**, 89); *J. B.* **1874**, 38); J. H. Long (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 71); H. de Vries (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 375; *J. B.* **1884**, 144). — Die optische *Refraktion* einer verdünnten Lsg. $\mu = 0.370$, Mole-

kularrefraktion (μM) = 19.9. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, (1890) 40). Der Brechungsexponent (n) einer 20.5156%igen Lsg. ($D._{20}^{20}$ = 1.0598) ist 1.37192; die Molekularrefraktion, $R = m \frac{n-1}{d} = 22.502$. R. BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 260). S. auch BUCHKREMER (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 161; DIJKEN (ebda **24**, (1897) 81). Über die molekulare magnetische Drehung s. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889), 680). Vgl. auch GLADSTONE u. PERKIN (ebda **55**, (1889) 750). — Über den Brechungsexponenten des festen Salzes s. LE BLANC u. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 277). — Die *Dispersion* der wss. Lsg. bestimmten BARBIER u. ROUX (*Compt. rend.* **110**, 457, 527, 1071; *J. B.* **1890**, 390): $\frac{M(B-b)}{p} = 0.021$ (dabei ist M das Mol.-Gew. der gelösten Subst., p = %-Gehalt, B—b Dispersion der Lsg.). — Nach LONG (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 72) ist das *Molekularvolumen* von NH_4Cl 35.2. S. auch A. WINKELMANN (*Pogg.* **149**, (1873) 1); NICOL (*Phil. Mag.* [5] **16**, 121; *J. B.* **1883**, 59); TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 11).

In absolutem A. löst sich NH_4Cl sehr wenig; 100 T. A. von 0.939 spez. Gew. lösen bei 8° 12.6 T., A. GERARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 129; *J. B.* **1865**, 66), und 14 T. kochender höchst rektifizierter A. lösen 1 T. NH_4Cl. WENZEL. — Über die Löslichkeit des NH_4Cl in A. und Methylalkohol s. LOBRY DE BRUYN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 787); CARRARA (*Gazz. chim. ital.* **26** I, (1896) 104); in fl. Ameisensäure s. ZANNINOVICH-TESSARIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 251), in Aceton-Wasser- und Glycerin-Wassergemischen s. HERZ u. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 193).

ζ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen im festen Zustand und in wss. Lsg.* — Zerfällt beim Erhitzen auf nahe 1100° in HCl, H und N. DEVILLE. S. auch oben. — Verliert an der Luft NH_3 und rötet dann Lackmus; bis zur anfangenden Sublimation erhitzt und nach dem Abkühlen in k. W. gelöst, zeigt es sich wieder neutral. EMMET. Bei der Sublimation an der Luft und in Berührung mit erhitztem Platin werden etwas HNO_3 und Cl gebildet. STAS. — Vgl. auch Physikalische Eigenschaften, S. 172. Verliert bei der Lsg. in h. W. NH_3 und wird sauer. EMMET. Beim Destillieren einer wss. Lsg. von NH_4Cl, selbst einer schwach sauer reagierenden geht mit dem W. NH_3, gegen Ende des Versuchs auch etwas HCl über. FITTIG (*Ann.* **128**, 189; *J. B.* **1863**, 174). Über die Dissoziation von NH_4Cl in wss. Lsg. s. auch NICOL (*Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 567); DEBBITS (*Ber.* 5, (1872) 820); LEEDS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 7, (1874) 197). Die Hydrolyse von NH_4Cl läßt sich nach einem Destillationsverfahren bestimmen. Wenn c die Konz. der destillierten Lsg. an NH_3 bedeutet, so ist die Stärke der Hydrolyse in % des NH_3-Gehaltes der destillierten Lsg. $\frac{a_1 \cdot 100}{0.04 \cdot c}$. Dieser Wert ist für NH_4Cl: 4-n. 0.0198, 2-n. 0.03, ⁴/₅-n. 0.0479. A. NAUMANN u. A. RÜCKER (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 249; *C.-B.* **1906** II, 1634); Über die Hydrolyse von NH_4Cl durch W. s. auch E. G. HILL (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 204; *C.-B.* **1906** II, 1106). — Ein Gemenge von KJ und KJO_3 für sich allein erhitzt, entwickelt kein J, wohl aber in Ggw. von NH_4Cl; dasselbe erfolgt auch in wss. Lsg. Ebenso entwickelt NH_4Cl beim Erhitzen mit Bromid und Bromat Br, aus Chlorid und Chlorat Chlor. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **40**, 791; *C.-B.* **1901** II, 1327). Die Hydrolyse von NH_4Cl bei Ggw. von Jodid und Jodat verläuft schneller als bei $(NH_4)_2SO_4$. MOODY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 379; *Z. anorg. Chem.* **52**, 281; *C.-B.* **1907** I, 393).

2. *Bei der Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse entsteht weder H noch N; an der Anode scheiden sich aber Tropfen von NCl_3 ab. BOETTGER. KOLBE (*Ann.* **64**, (1847) 236). Vgl. bei NCl_3, S. 161. — Über die elektrolytische Zersetzungsspannung s. LE BLANC (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 299). — NH_4Cl ist wl. in fl. NH_3 bei —50°. Beim Durchleiten eines Stroms von 115 Volt und 30 Amp. durch fl. NH_3 entwickelt sich an beiden Elektroden kein Gas, löst man aber NH_4Cl auf, so entsteht an der Anode Cl, welches bei dieser

Temp. (—60° bis —80°) nicht auf NH_3 unter B. von N einwirkt. An der Kathode entsteht reiner Wasserstoff. MOISSAN (*Compt. rend.* **133**, (1901) 713).

3. *Gegen Schwefeltrioxyd.* — Trockenes Pulver von NH_4Cl absorbiert bei 0° den Dampf von SO_3 sehr reichlich ohne Gasentw. und wird zu einer durchscheinenden, anfangs biegsamen, später harten Masse. Diese entwickelt beim Erhitzen zuerst HCl, dann die Zersetzungsprodd. des $(NH_4)_2SO_4$; sie geht durch feuchte Luft oder W. unter heftiger Entw. von HCl in $(NH_4)_2SO_4$ über. H. ROSE (*Pogg.* **38**, (1836) 117; *Berzel. J. B.* **17**, 139). Vielleicht Ammoniumchloropyrosulfat, $H_4N.O.S_2O_5.Cl$. KRAUT.

4. *Gegen Halogenverbindungen.* — Wird durch gasförmige HJ beim Erhitzen zersetzt. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 198; *J. B.* **1867**, 171). — Chromichlorid wird durch Erhitzen im NH_4Cl-Dampf zu Chromochlorid reduziert. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **25**, (1882) 401). — Durch Erhitzen von NH_4Cl und PCl_5 in geschlossenen Röhren hat STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, 782; *C.-B.* **1898** I, 13) eine Reihe polymerer Phosphorchloronitride erhalten. — Mit $SbCl_5$ erfolgt die Rk. nach: $3SbCl_5 + 2NH_4Cl = 3SbCl_3 + 8HCl + N_2$. Auf $SnCl_4$ wirkt NH_4Cl auch bei mehrtägigem Erhitzen auf 400° nicht ein. Bei 18-stündigem Erhitzen von $TiCl_4$ und NH_4Cl auf 400° bis 410° findet B. eines Doppelsalzes, aber keine Gasabspaltung statt. Aus der Beständigkeit von $SnCl_4$ und $TiCl_4$ wird geschlossen, daß die Einw. von NH_4Cl auf $SbCl_5$ nicht in einer direkten Reduktion des letzteren durch das erstere besteht, sondern daß primär bei der Dissoziation von $SbCl_5$ freiwerdendes Cl auf NH_4Cl einwirkt. Demgemäß reagiert auch NH_4Cl mit den dissoziierenden Chloriden $FeCl_3$ und $CuCl_2$ nach: $3FeCl_3 + NH_4Cl = 3FeCl_2 + 4HCl + N$, $3CuCl_2 + NH_4Cl = 3CuCl + 4HCl + N$, während beim Erhitzen von NH_4Cl mit dem nicht dissoziierenden $HgCl_2$ nur B. eines Doppelsalzes erfolgt. Es scheinen daher nur solche Metallchloride beim Erhitzen mit NH_4Cl im geschlossenen Rohr reduziert zu werden, die dissoziiert werden. P. FIREMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 741; *C.-B.* **1904** II, 816). — Über die Einw. von Cl, HOCl, Hypochlorit auf NH_4Cl s. S. 161 bei Chlorstickstoff. Über die Einw. von festem Chlorkalk auf NH_4Cl s. SALZER (*Dingl.* **230**, (1879) 418); H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 6). (Vgl. auch bei Chlorkalk.) Mit $KClO_3$ zersetzt sich NH_4Cl unter dem Sdp. der H_2SO_4, wobei ein stark nach Cl riechendes Gas entwickelt wird. SOUBEIRAN. Die entwickelte Chlormenge entspricht dem Chlorgehalte des NH_4Cl, der N wird anscheinend nicht oxydiert. HODGINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* **59**, 63; *J. B.* **1889**, 357). — Über die Einw. von Jodid-Jodat, Bromid-Bromat, Chlorid-Chlorat auf NH_4Cl s. S. 176 unter 1.

5. *Gegen Metalle.* — Beim Erhitzen mit K entsteht ein Gemenge von 2 Vol. NH_3- auf 1 Vol. H-Gas unter B. von KCl. H. DAVY. Ähnlich, doch weniger schnell wirken Fe und andere Metalle; die entstehenden Metallchloride vereinigen sich oft mit dem abgeschiedenen NH_3 oder mit unzersetztem NH_4Cl. — [Wird NH_4Cl mit Aluminiumpulver im Verhältnis von $3NH_4Cl : Al$ in einem Porzellantiegel erhitzt, so erfolgt nur schwache Flammenerscheinung und das NH_4Cl sublimiert zum großen Teil ab. Das Gemisch reagiert nicht, wenn man die Rk. nach dem H. GOLDSCHMIDT'schen Thermitverfahren, also mittels Entzündungsgemisch oder Magnesiumband einzuleiten versucht. H. DITZ.] — NH_4Cl-Lsg. wirkt auf Gußeisen und Pb stärker ein als NaCl-Lsg. LUNGE (*Dingl.* **261**, (1881) 2051). — Fe (in Spänen) wird von konz. NH_4Cl-Lsgg. in der Wärme leicht angegriffen unter Entw. von H und NH_3 und B. des l. Doppelsalzes $2NH_4Cl,FeCl_2$.

Mg-Pulver wird bereits in der Kälte angegriffen. Auch Cd, Zn, Cr, Mn, Sn werden mehr oder weniger leicht von NH_4Cl-Lsgg. angegriffen. L. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904** II, 1625).

6. *Gegen Oxyde, Hydroxyde und verschiedene Salze.* — NaOH gibt mit NH_4Cl-Lsg. schon nach halbstündigem Kochen das gesamte NH_3 frei, bei gewöhnlicher Temp. nach 3 Tagen 25%. CaO entband durch ½stündiges Kochen das gesamte NH_3, MgO bei einstündigem Kochen nur 22.3 bis 24.5%. BERTHELOT u. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **11**, 294; *J. B.* **1887**, 17). — Nach ISAMBERT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 857; **102**, (1886) 1313) wird bei der Rk.: $2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ Wärme im Betrage von 10.9 Kal. absorbiert; bei Anwendung von $Ca(OH)_2$ kommen für die B. desselben 7.55 Kal. in Abzug. Bei gewöhnlicher Temp. wird daher nach ISAMBERT selbst im luftverdünnten Raum kein NH_3 gebildet, sondern es entsteht die Verb. $CaCl_2,2NH_3$, bei deren B. 14 Kal. entwickelt werden und welche ihr NH_3 bei 180 bis 200° abgibt. Dies soll auch bei Baryt und Strontian, nicht aber bei PbO der Fall sein. Tatsächlich ist die vollständige Austreibung des NH_3 bei obigem Mischungsverhältnis nur bei anhaltendem, starkem Kochen möglich und erfolgt besser bei verdünnten als bei konz. Flüssigkeiten. LUNGE-KÖHLER (*Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks*, **2**, (1900) 118). Über die Zers. von NH_4Cl durch CaO s. auch FR. MOHR (*Arch. Pharm.* [2] **58**, 129; *J. B.* **1849**, 258). — NH_4Cl verwandelt beim Glühen mit verschiedenen Salzen und Oxyden diese in Metallchloride. (Vgl. S. 105, Chloride, Chemisches Verhalten 14).) — Oxyde des Ni und Co werden durch trockenes NH_4Cl in die betreffenden Metalle verwandelt. Durch NH_4Cl-Lsgg. werden CaO, NiO, MnO, FeO unter NH_3-Entw. in Chloride übergeführt; Sesquioxyde, wie Fe_2O_3, werden nicht angegriffen. Karbonate, wie $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CuCO_3$; $CoCO_3$ und $NiCO_3$, werden bereits von NH_4Cl-Lsgg. unter Entw. von NH_3 und CO_2 zu Chloriden zersetzt. Die Sulfide von Sn und Sb werden von trockenem NH_4Cl, das Sulfid von Mn und weniger gut das von Zn werden bereits von NH_4Cl-Lsgg. angegriffen, $Na_2S_2O_3$ reagiert beim Kochen mit überschüssigem NH_4Cl nach: $Na_2S_2O_3 + 2NH_4Cl = 2NaCl + H_2O + 2NH_3 + SO_2 + S$. Führt man die Rk. im Destilliergefäß aus, so findet man im Destillate Ammoniumsulfid und -polysulfid. Manganate werden von NH_4Cl auch in der Kälte in Permanganate, Chromate in Dichromate verwandelt, aus welch letzteren NH_4Cl Chromsäure frei macht. BaO_2 reagiert mit NH_4Cl nach: $BaO_2 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + O$; in der Kälte bildet sich anscheinend H_2O_2. $K_2S_2O_8$ liefert beim Kochen mit NH_4Cl-Lsg. Cl und N, bei der Dest. ließ sich HOCl nachweisen. SANTI. — Über die Einw. von NH_4Cl auf Mineralien s. CLARKE u. STEIGER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, 27; *Z. Kryst.* 38, 695; *C.-B.* **1902** I, 679, **1904** I, 967). Vgl. Bd. III, 1 bei den Silikaten.

7. *Gegen Nitrite und Nitrate.* — Bei der Einw. von KNO_2 auf NH_4Cl in sd. wss. Lsg. enthält das Destillat große Quantitäten von NH_3 und NH_4NO_2. Die Rk. ist also komplizierter, als durch die Gleichung $NH_4Cl + KNO_2 = N_2 + KCl + 2H_2O$ ausgedrückt wird. WRIGHT (*J. Chem. Soc.* **39**, 357; *J. B.* **1881**, 177). Über den quantitativen Verlauf der Zers. eines äquimolekularen Gemisches von $NaNO_2$ und NH_4Cl bei verschiedenen Tempp. und Konzz. s. E. BERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 662; *C.-B.* **1904** II, 176). Das Salzgemisch bildet NH_4NO_2, welches nach $NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$ zerlegt wird. Die Rk. zwischen $NaNO_2$ und NH_4Cl tritt bei sämtlichen Konzz. und Tempp. von 0° ab ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst sehr schnell mit der Temp. Sie nimmt gleichzeitig und bis zu 50 g pro Liter proportional mit der

Konz. ab. Bei noch verdünnteren Lsgg. sinkt die Zersetzungsgeschwindigkeit immer mehr, und zwar deshalb, weil eine immer größere Menge des Salzes dissoziiert wird und sich so der Rk. entzieht. Die Zersetzung des NH_4NO_2 geht nur beim intakten Mol., nicht aber bei dem in Ionen dissoziierten Teile des Salzes von statten. BERGER. — Schmilzt man 10 g KNO_2 in einem Porzellantiegel und bringt man dann eine kleine Menge NH_4Cl hinzu, so beginnt dieses zu rotieren, fängt dann Feuer und verbrennt mit purpurvioletter Flamme unter schwacher Detonation. TOMASSI (*Chem. N.* **43**, (1881) 241; *J. B.* **1881**, 178). — In Lsgg. von $2NH_4Cl + 2NaNO_3$ und $2NH_4Cl + 2KNO_3$ erfolgt eine vollständige Umsetzung. NICOL (*Phil. Mag.* [5] **17**, 150; *J. B.* **1884**, 111).

8. *Sonstiges.* — NH_4Cl wird durch CO in der Glühhitze nicht verändert. STAMMER (*Pogg.* **82**, (1851) 140). — Bei der Einw. von NH_4Cl auf CaC_2 entstehen als Hauptprodd. $CaCl_2$ und C, ferner NH_3 und ein Gemisch von CH_4, C_2H_6, C_2H_2 und Stickstoff. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* **32** II, 496; *C.-B.* **1903** I, 755). — Über die Zersetzung von NH_4Cl-Lsgg. bei Berührung mit SiO_2 s. GORE (*Phil. Mag.* **37**, 306; *Chem. N.* **69**, 22, 33, 43; *J. B.* **1894**, 95, 96). — Über die Nitrifikation von NH_4Cl-Lsgg. bei Zusatz von Weinstein, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaCO_3$ und 2 g feuchtem Boden s. MUNRO (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 632). — Über eine Rk. des Formaldehyds mit NH_4Cl-Lsg. s. PLÖCHEL (*Ber.* **21**, (1888) 2117). — Die Glykoside (Salicin, Amygdalin) werden durch NH_4Cl nicht hydrolysiert, weil die Dissoziation des NH_4Cl in diesen Fällen, wo die frei werdende HCl nicht in weitere Rk. treten kann, in engen Grenzen bleibt. SANTI.

η) *Anwendung.* — In der Pharmazie, zum Löten, beim Verzinken von Eisenblech. — NH_4Cl wird in großen Mengen für die LÉCLANCHÉ-Elemente verwendet; für diesen Zweck muß es frei von Pb sein. Vgl. LECLANCHÉ (*Les Mondes* **16**, 532; *Dingl.* **186**, 270; **188**, 97; *J. B.* **1870**, 151): J. MÜLLER (*Pogg.* **140**, 308; *J. B.* **1870** 151); LECLANCHÉ (*Compt. rend.* **83**, 54; *J. B.* **1876**, 112); LONGI (*Gazz. chim. ital.* **11**, 514; *J. B.* **1881**, 100); DIVERS (*Chem. N.* **46**, 259; *J. B.* **1882**, 146); PRIVOZNIK (*Pogg.* **142**, 467; *J. B.* **1871**, 129); KERN (*Chem. N.* **31**, 203; *J. B.* **1875**, 94). Bezüglich einer ähnlichen Verwendung s. auch PULVERMACHER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 22). — NH_4Cl wird ferner in der Farbenfabrikation, in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet, dann auch zur Herstellung des Eisenkittes (Eisenfeile, Schwefelblumen und NH_4Cl). — NH_4Cl ist ein schlechtes Düngemittel. A. MAYER (*Landw. Versuchsstat.* **26**, (1886) 77). — NH_4Cl wurde von B. REINITZER (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 573) als Urmaß für die Säure-, Alkali- und Chlormessung empfohlen. — Über die Verwertung des NH_4Cl in den Mutterlaugen beim Ammoniaksodaprozeß s. dort, ferner bei Chlor, technische Darst., S. 52 u. 53. S. auch PARNELL u. SIMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 595; *J. B.* **1885**, 2073); TEED, WIGG u. PRATT (*Ber.* **18**, (1885) 305; *J. B.* **1885**, 2076).

ϑ) *Physiologische Wirkung.* — NH_4Cl erhöht die Harnstoffausscheidung im Harn. VOIT (*N. Rep. Pharm.* **26**, 727; *J. B.* **1876**, 920). S. auch C. NEUBAUER (*J. prakt. Chem.* **64**, 177; *J. B.* **1855**, 740).

			BUCHHOLZ	BERZELIUS
NH_3	17	31.85	31	31.95
HCl	36.46	68.15	69	68.05
NH_4Cl	53.46	100.00	100	100.00

Nach A. SCOTT (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 204; *C.-B.* **1901** I, 164), ist das Äquivalent für NH_4Cl 53.516, gegen 53.532 (STAS) und 53.486 (MARIGNAC). — Über die Konstitution des NH_4Cl s. ARRHENIUS (*Vortrag über die chemische Valenz*; Ref. *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 131) und WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 97 ff.).

b) *Chlorwasserstoffammoniake bzw. Ammoniumchlorid mit Ammoniak.* — Wird vollkommen trockenes NH_3 mit trockenem HCl gesättigt und das NH_4Cl in einem verschlossenen Gefäße mit überschüssigem trockenem NH_3 bei verschiedenen niederen Tempp. zusammengebracht, so entstehen Verbb. von Chlorwasserstoff mit Ammoniak mit höherem Ammoniakgehalt als NH_4Cl (vgl. S. 174). L. TROOST (*Compt. rend.* **88**, 578; *J. B.* **1879**, 209).

α) *Chlorwasserstofftetrammoniak.* $HCl,4NH_3$ bzw. $NH_4Cl,3NH_3$. — Kristalle, welche das Licht energisch polarisieren und daher einem anderen Kristallsystem als die gewöhnlichen NH_4Cl-Kristalle angehören. Schmp. +7°. Troost.

β) *Chlorwasserstoffheptammoniak.* $HCl,7NH_3$ bzw. $NH_4Cl,6NH_3$. — Schmp. —18°. Die Fl. zeigt den Charakter der Überschmelzung in hohem Grade; rasch auf —40° abgekühlt, wird sie zuerst zähe und erstarrt dann zu einer durchscheinenden Kristallmasse. Troost.

CHLOR, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF.

E. Davy. *Ann. Phil.* **9**, (1817) 355; *Berzel. J. B.* **12**, 90.
Baudrimont. *Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 24; *Ann.* **59**, 87; *Berzel. J. B.* **24**, 69; **27**, 49.
Koene. *Sv. Akad. Handl.* **1844**; *Berzel. J. B.* **25**, 60.
Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, 203; *Ann.* **66**, 213; *J. B.* **1847** u. **1848**, 388.
Weltzien. *Ann.* **115**, 213; *J. B.* **1860**, 105.
R. Müller. *Ann.* **122**, 1; *J. B.* **1862**, 91.

Übersicht: A. NOCl, S. 180. — B. $N_2O_2Cl_4$, S. 182. — C. $N_2Cl_2O_{13}$, S. 182. — D. NO_2Cl, S. 182.

A. NOCl. *Nitrosylchlorid.* *Chlorid der salpetrigen Säure.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Zwei Vol. NO vereinigen sich mit 1 Vol. Cl zu einer gasförmigen Verb., welche sich bei —15 bis —20° zu einem Gemenge von NOCl und Chloruntersalpetersäure (vgl. bei B), S. 182) verdichtet. Gay-Lussac. S. auch Williams (*Chem. N.* **53**, (1886) 106). Um gute Ausbeuten zu erhalten, läßt man die trockenen Gase bei Ggw. von getrockneter, feinkörniger, auf 40 bis 50° erwärmter Tierkohle einwirken. Francesconi u. Bresciani (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 75; *C.-B.* **1903** II, 651).

2. Durch Dest. von Bleikammerkristallen mit NaCl. Girard u. Pabst (*Bull. soc. chim.* [2] **30**, 531; *J. B.* **1878**, 223); Tilden (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 630); Sudborough u. Millar (*J. Chem. Soc.* **59**, 73, 270; *J. B.* **1891**, 427).

3. Bei der Rk. zwischen HNO_3, HCl und überschüssigem $SnCl_2$ entsteht Hydroxylaminchlorhydrat. Bei ungenügender Menge $SnCl_2$ entsteht NOCl und es entwickelt sich N_2O. (S. bei Hydroxylaminchlorid, S. 184.) Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **47**, 623; *J. B.* **1885**, 415).

4. Aus Untersalpetersäure und HCl oder PCl_5; aus salpetriger Säure oder Untersalpetersäure und PCl_3. Vgl. bei PCl_5 und Bd. I, 1. S. 284. S. auch Geuther (*Ann.* **245**, (1888) 96). NOCl entsteht auch bei der Einw. von reiner HNO_3 auf überschüssiges $POCl_3$. Williams (*J. Chem. Soc.* **49**, 222; *J. B.* **1886**, 341).

5. Bei der Einw. von Cl auf NO_2. Williams.

6. Bildet einen Bestandteil des Königswassers, bei dessen Erhitzen die Verb. übergeht.

Königswasser. — Durch Vermischen von HNO_3 mit wss. HCl, durch Auflösen eines Nitrats in wss. HCl oder eines Chlorids in HNO_3. In sämtlichen Fällen färbt sich die Fl. allmählich gelb, besonders in der Wärme, erlangt das Vermögen, Au aufzulösen, *Königswasser, Goldscheidewasser,* und läßt beim Erhitzen Cl und Stickstoffverbb. entweichen.

Das Gemisch von 1 Vol. fl., zuvor abgekühlter Untersalpetersäure und 2 Vol. wss. HCl entwickelt reichlich NO und löst nach Gay-Lussac, nicht nach H. Davy Gold auf. HCl bildet mit Untersalpetersäure, nicht aber mit salpetriger Säure Königswasser. Koene.

Konz. HCl und HNO_3 wirken schon unter 0° aufeinander, Koene, aber Zusatz von viel W. stellt die ursprünglichen Verbb. wieder her, Schönbein; hinreichend verd. Säuren zersetzen sich bei Abwesenheit von Untersalpetersäure nicht und greifen As, Sb und Pt nicht an, außer beim Erwärmen oder bei Zusatz von KNO_2, nicht aber bei Zusatz von Cl. Millon. — Die gelbe Färbung des Königswassers ist durch die B. von Cl und Untersalpetersäure bedingt,

die Abscheidung des Cl erreicht ihre Grenze, wenn die Fl. damit gesättigt ist, sie geht weiter, wenn das Cl entweichen kann, entweder bis zur Zers. der Gesamtmenge der HNO_3 oder der Chlorverbb. Berzelius. Hat man erhitzt, bis die Fl. kein Cl mehr entwickelt, so vermag sie auch kein Au mehr zu lösen. H. Davy (*Quart. J. of Sc.* **1**, 67; *Gilb.* **57**, (1817) 296). Nach E. Davy ist das Gas, welches sich aus einem Gemenge von konz. HNO_3 und NaCl entwickelt, eine Verb. von gleichen Voll. Cl und NO. Nach Baudrimont gibt das Gemisch von 3 T. HNO_3, D. 1.314, und 5 T. HCl, D. 1.156, beim Erwärmen auf 86° roten Dampf aus und läßt, wenn die Temp. auf 109.8° gestiegen ist, wobei sie konstant bleibt, eine farblose Fl. und roten Dampf übergehen, welcher sich in einer Kältemischung zu einer roten Fl., welche Baudrimont *Chlorsalpetersäure* nannte und der er die Formel $N_2O_3Cl_4$ gab, verdichtet.

Aus 1 Mol. konz. HNO_3 und 3 Mol. konz. HCl bereitetes Königswasser färbt sich schnell gelb, ohne Gas zu entwickeln, was erst beim Erhitzen erfolgt. Alsdann entweichen Chlor, NOCl und Chloruntersalpetersäure (vgl. oben), und zwar herrscht in den ersten Anteilen das Cl, in den letzteren herrschen die Stickstoffverbindungen vor. Vermischt man die mit dem Dampfe gesättigte H_2SO_4 mit W., so entweicht salpetrige Säure. Gay-Lussac. Die Einw. der HCl auf Salpetersäure erfolgt nach: $3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$. Kraut (6. Aufl. I, 562). S. auch H. Goldschmidt (*Ann.* **205**, (1880) 372); Lunge u. Pelet (*Z. angew. Chem.* **8**, (1895) 3). — Das gewöhnlich aus 1 T. HNO_3 und 2 bis 3 T. HCl dargestellte Königswasser ist eine gelbe rauchende, sehr ätzende Fl. und dient dazu, die Chloride solcher Metalle darzustellen, welche geringe Affinität zum O haben. Seine Wirksamkeit beruht nach H. Davy, Berzelius und Gay-Lussac auf seinem Gehalt an Cl (s. oben). — P, As_2O_3, $FeCl_2$, Cu, Hg und Ag entwickeln mit Königswasser NO; Sn und verschiedene wasserzersetzende Metalle entwickeln kein Gas, bilden aber NH_4Cl; $SnCl_2$ entwickelt N_2O. Gay-Lussac. Auf kohlenstoffhaltige Verbb. wirkt der getrocknete Dampf des Königswassers meist wie freies Chlor. Bunge (*Ber.* **4**, (1871) 289). — Über die versuchte Anwendung von Königswasser im Bunsen'schen Element s. F. Leblanc (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 289; *J. B.* **1872**, 120). — Über die Sterilisation von Trinkwasser mittels Königswasser s. Fedoroff (*Chem. Ztg. Rep.* **29**, (1905) 108).

7. Aus KNO_3 und PCl_5. — Nach Naquet (*Bull. soc. chim.* 9./3. **1860**; *J. B.* **1860**, 102) läßt man KNO_3 und PCl_5 in molekularen Mengen in der Kälte aufeinander einwirken und trennt das Gemenge von $POCl_3$ und NOCl durch wiederholte fraktionierte Dest., zuletzt bei —6 bis —9°.

8. Aus HCl und NO_2. — HCl-Gas, welches man bei —22° durch NO_2 leitet, wird unter feurig gelbroter Färbung aufgenommen, wobei gegen Ende etwas Cl entweicht. Die entstandene Fl. gerät außerhalb der Kältemischung sogleich ins Kochen, läßt etwas Cl entweichen und bei —10° NOCl, bei +10 bis 12° NO_2Cl übergehen, es bleibt HNO_3 mit etwas NO_2 zurück. Müller.

9. Bei der Einw. von NO auf $FeCl_3$ entsteht bei höherer Temp. neben $FeCl_2$ Nitrosylchlorid. V. Thomas (*Compt. rend.* **120**, 447; *J. B.* **1895**, 816).

10. Läßt man auf Diphenylnitrosamin bei 0° HCl-Gas einwirken, so wird NOCl quantitativ abgespalten. A. Lachmann (*Ber.* **33**, (1900) 1038).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Bei gewöhnlicher Temp. gasförmig, kondensiert sich in der Kälte zu einer gelblichroten Fl.; Sdp. —5°. R. Müller, Girard u. Pabst; —8° Tilden; +2° Geuther; $Sdp._{751}$: —5.6° Francesconi u. Bresciani. — $D.^{-12}$ der Fl.: 1.4165 Geuther (*Ann.* **245** (1888) 96). — Schmp. —65°, erstarrt in einer Kältemischung von festem CO_2 und A. abgekühlt zu blutroten Kristallen. Fl. Chlor und fl. NOCl mischen sich in allen Verhältnissen. Die Kristallisation eines solchen Gemisches im Verhältnis von $NO:Cl_3$ gelang noch nicht bei —80°, so daß die Existenz einer solchen Verb. unentschieden bleibt. van Heteren (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 277). — In fl. Luft erstarrt NOCl nach Francesconi u. Bresciani zu einer citronengelben, festen M., die bei —60 bis —61° schmilzt. Kritische Temp. +163 bis 164°. — DD.-Bestimmungen ergaben für Tempp. bis nahe 700° die normale D. 32.65, dann tritt fortschreitende Dissoziation ein, wie aus nachstehender Tabelle (nach Sudborough u. Millar) ersichtlich ist:

Temp.	D. (H = 1)	Dissoziation in %.
784°	31.77	5.54
796	31.36	8.22
815	31.00	10.64
928	29.00	25.17
968	27.30	39.19
985	27.00	41.85

NOCl ist demnach eine sehr beständige Verb. und ist als das Chlorid der HNO_2 anzusehen, als O:N.Cl. SUDBOROUGH u. MILLAR. — Nach TILDEN ist die D. des Dampfes bei 10° 2.33 bis 2.29 (Luft = 1) oder 33.5 bis 33.0 (H = 1). — Das Absorptionsspektrum des gasförmigen Nitrosylchlorids zeigt sechs Absorptionsstreifen im rotgelben und grünen Teil des Spektrums, während die brechbare Seite ganz ausgelöscht wird. MAGNANINI (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 427).

c) *Chemisches Verhalten.* — Mg wird durch NOCl weder in der Kälte noch bei 100° angegriffen, Mn und Ni nur wenig bei mehrtägigem Erhitzen bei 100°, ebenso Silber. Cd, Pb, Tl, Cu, Au, Pt werden bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° von NOCl angegriffen, Zn, Hg, Al, Fe, Sn, Sb, Bi, As werden schon in der Kälte angegriffen. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 655; *J. B.* **1891**, 427). — Bildet mit Basen Chlorid und Nitrit. NAQUET. — Vereinigt sich mit H_2SO_4, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$ und $FeCl_3$. R. WEBER. — $ZnCl_2$, NOCl ist zitronengelb, unbeständig; TlCl, $TlCl_3$, NOCl, rahmgelb, bei gewöhnlicher Temp. beständig; CuCl,NOCl, schwarz, unbeständig; $FeCl_3$,NOCl, goldbraun, sehr beständig; $SnCl_4$,2NOCl, dunkelgelb, beständig; $2SbCl_5$. 5NOCl, citronengelb, beständig; $BiCl_3$,NOCl orangegelb, unbeständig; $AuCl_3$, NOCl, tieforange, beständig; $PtCl_4$,NOCl, goldbraun, beständig. Die anderen Metalle scheinen unfähig zu sein, bei gewöhnlicher Temp. existenzfähige Nitrosochloride zu bilden. SUDBOROUGH. — Nordhäuser Schwefelsäure absorbiert den Dampf des NOCl und wird zum gelbroten Öl ohne Kristalle. R. WEBER.

d) *Anwendung.* — NOCl mit H_2SO_4 kann angewendet werden zur Darst. von Nitrosoderivaten und zur Zerstörung übler Gerüche. GIRARD u. PABST (*Compt. rend.* **91**, (1880) 570).

			R. MÜLLER.
NO	30	45.83	
Cl	35.5	54.17	55.72
NOCl	65.5	100.00	

B. $N_2O_2Cl_4$. *Sog. Choruntersalpetersäure.* (?) — Bildet sich nach GAY-LUSSAC neben NOCl bei der Vereinigung von Cl und NO und entwickelt sich neben Cl und NOCl beim Erwärmen von Königswasser. GAY-LUSSAC. Vielleicht NOCl, welches absorbiertes Cl enthielt. KRAUT. — TILDEN konnte die von GAY-LUSSAC dargestellte Verb. aus den Königswassergasen nicht erhalten. Er hält dieselbe für eine Lsg. von Chlorgas in NOCl. HCl und HNO_3 zersetzen zich also nach der Gleichung: $HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$. Auch H. GOLDSCHMIDT (*Ann.* **205**, (1880) 272) wies nach, daß $NOCl_2$ nicht in den Destillationsprodd. des Königswassers vorkommt und stellte durch DD.-Bestimmungen und Analysen die Nichtexistenz von $NOCl_2$ fest.

C. $N_2O_{13}Cl_2$. — Aus einem Gemisch von O und Cl, dem eine Spur N beigemischt ist, entsteht durch das Effluvium eine Verb. $N_2Cl_2O_{13}$, indem sich Cl_2O_7 mit NO_3 verbindet HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **98**, (1884) 273).

D. NO_2Cl. *Nitrylchlorid.* (?) *Chlorid der Salpetersäure.* a) *Bildung.* — 1. Cl vereinigt sich mit Untersalpetersäuredampf im stark erhitzten Rohr zu hellgelbbraunem Dampf dieser Verb. HASENBACH. — 2. Aus Untersalpetersäure und HCl (vgl. I, 1, S. 284). — 3. Wird durch $SO_2(OH)Cl$ aus HNO_3 als farbloser Dampf entwickelt, welcher mit W., HCl und HNO_3

bildet nach: $H_2SO_4 + HONO_2 = NO_2Cl + SO_2(OH)Cl$. Williamson. — 4. Läßt man bei 95° bis 100° einen sehr langsamen Strom von trockenem Cl auf trockenes $AgNO_3$ einwirken, so erhält man in der abgekühlten Vorlage NO_2Cl, welches vom aufgenommenen Cl durch trockenes CO_2 befreit wird. Odet u. Vignon (*Compt. rend.* **70**, (1870) 96). — 5. Bei der Einw. von $POCl_3$ auf $Pb(NO_3)_2$ oder $AgNO_3$. Odet u. Vignon (*Compt. rend.* **69**, 1142; *C.-B.* **1870**, 206). — 6. Tropft man konz. HNO_3 zu PCl_5, so entstehen unter heftiger Einw. HCl und eine bei starker Kälte verdichtbare blutrote Fl., die beim Erhitzen $POCl_3$ und gelbrote Dämpfe, wahrscheinlich von NO_2Cl gibt. H. Schiff (*Ann.* **102**, (1857) 115). — 7. Untersalpetersäure bildet mit Kaliumchlorochromat NO_2Cl. J. Heintze (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 58; *C.-B.* **1871**, 564).

b) *Eigenschaften.* — Nach 3) licht bräunlichgelbe, nach 4) schwach gelbe Fl., welche bei —31° noch nicht fest wird. Siedet bei +5°. Odet u. Vignon. R. Müller. D.[14]: 1.32, DD. 2.52 bis 2.64. Müller. — Färbt sich mit Eis dunkelgrün und zersetzt sich mit W. sogleich ohne Gasentw. in HNO_3 und HCl, mit $AgNO_3$ in AgCl und Salpetersäureanhydrid. Odet u. Vignon. Pt bildet Platinchlorid. Müller.

Meissner (*Jenaische Z.* **10**, (1876) 27) und Williams (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 222) konnten nach den obigen Methoden NO_2Cl nicht erhalten. Letzterer auch nicht bei der Einw. von HNO_3 auf $POCl_3$, von $SO_2(OH)Cl$ oder SO_2Cl_2 auf Nitrate, von Cl auf NO_2. Auch nach A. Geuther (*Ann.* **245**, (1888) 96) ist die Existenz des Nitrylchlorids nicht sehr wahrscheinlich, da er die B. bei Einw. von PCl_5 auf fl. Untersalpetersäure nicht beobachten konnte. — E. Bamberger (*Ber.* **27**, (1894) 668) bespricht die verschiedenen Methoden zur Darst. von Nitrylchlorid. S. auch A. Exner (*Ber. Wien. Akad.* **65**, (1872) 120), der NO_2Cl nach den Methoden von Hasenbach und Odet u. Vignon darstellte und analysierte. Versuche von A. Gutbier u. Lohmann (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 182; *C.-B.* **1905** I, 1074) die Verb. nach den Angaben von Müller (*Ann.* **122**, (1862) 1), Hasenbach, Exner, Odet u. Vignon darzustellen, ergaben ein negatives Resultat.

			Müller	Hasenbach	Exner	
NO_2	46	56.47				
Cl	35.5	43.53	44.40	43.90	43.15	43.09
NO_2Cl	81.5	100.00				

CHLOR, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

I. Hydroxylaminchloride.

Richtiger Hydroxylammoniumchloride, vgl. Bd. I, 1, S, 237 unter VII).

Ältere Literatur:

W. Lossen. *Ber. Berl. Akad.* **1865**, 359; *J. prakt. Chem.* **96**, 462; *J. B.* **1865**, 157; *Z. Chem.* [2] **4**, 403; *C.-B.* **1869**, 346; *Z. Chem.* [2] **4**, 399; *C.-B.* **1869**, 353; *Ann. Suppl.* **6**, 220; *Ann.* **160**, 242; *C.-B.* **1871**, 756.

A. *Sog. basische Verbindungen.* a) $2NH_3O,HCl$. — Man vermischt eine Lsg. von 42 g Hydroxylaminchlorid in 48 ccm W. mit einer Lsg. von 20 g Hydroxylamin in 260 g absol. A., wäscht die niederfallenden Kristalle mit absol.

A. und Ae. und trocknet im Luftstrom. Aus den Mutterlaugen scheidet Ae. ein Gemenge von a) und b), durch Einengen und Zusatz von A. wird nur letzteres Salz erhalten. — Kristallisiert aus der Lsg. in möglichst wenig w. W. beim Erkalten oder Verdunsten neben konz. H_2SO_4 in langen, anscheinend rhombischen Prismen mit Makro- und Brachypinakoid und Makrodoma. Wird durch A. in Blättchen, seltener in Nadeln, zuweilen in später erstarrenden Tröpfchen gefällt. — Schmilzt bei etwa 85° unter Gasentw. Zerfließt an feuchter Luft; die wss. Lsg. gibt bei gewöhnlicher Temp. Hydroxylamin ab. Löst sich wenig in absolutem A., nicht in Äther. W. LOSSEN.

b) $3NH_3O,2HCl$. — Wird durch gleichzeitiges Auflösen von a) und B) in möglichst wenig lauem W. oder bei Darst. von a) erhalten. — Sehr große und flächenreiche, anscheinend rhombische Kristalle. — Schmilzt bei etwa 95° unter Gasentw. Zerfließlich, löst sich in wenig A., nicht in Ae., aus der wss. Lsg. scheidet A. das Salz a) ab. W. LOSSEN. — Nach DUNSTAN u. GOULDING (*J. Chem. Soc.* **69**, 839; *J. B.* **1896**, 416) ist die Existenz der Verb. nicht einwandfrei bewiesen.

	a)		LOSSEN		b)		LOSSEN
2N	28	27.32		3N	42	24.42	24.26
7H	7	6.83	7.09	11H	11	6.39	6.86
Cl	35.5	34.63	34.69	2Cl	71	41.28	41.16
2O	32	31.22		3O	48	27.91	
$(NH_3O)_2,HCl$	102.5	100.00		$(NH_3O)_3,(HCl)_2$	172	100.00	

B. NH_3O,HCl. *Sog. Hydroxylaminchlorhydrat.* 1. *Bildung.* — Durch Neutralisation der freien Base mit HCl. LOSSEN. — Nach DIVERS u. TAMEMASA HAGA (*J. Chem. Soc.* **47**, 623; *J. B.* **1885**, 415) entsteht Hydroxylaminchlorid bei der Rk. zwischen HNO_3, HCl und $SnCl_2$. Ist die HNO_3 so verd., daß keine Einw. zwischen ihr und der HCl stattfindet, so kann man durch Zusatz von H_2SO_4, welche mit soviel W. versetzt ist, daß keine Erhitzung mehr erfolgt, die Rk. herbeiführen. Bei überschüssigem $SnCl_2$ tritt kein NH_3 auf. Vgl. S. 180 bei NOCl.

2. *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallisiert aus heißgesättigter alkoh. Lsg. beim Erkalten in langen Säulen oder Spießen, zuweilen in dünnen Blättern, bei langsamem Verdunsten in kleinen, gleichmäßig ausgebildeten Kristallen, aus wss. Lsg. in Tafeln. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 2.0108 : 1 : 1.3028; β = 92°57′. Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, n{210}, x{111}, o{11$\bar{1}$}, g{012}; y(311}. (100) : (001) = *87°3′; ($\bar{1}$11) : (001) = *56°22′; (11$\bar{1}$) : (100) = 70°1′; (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = 83°36½′; (210) : (100) = 45°7′; (210) : (001) = 87°55′; (012) : (001) = 33°3′; (012) : ($\bar{1}$11) = 29°27′. (111) : (100) = 66°54½′; (311) : (100) = 39°25½. Deutlich spaltbar nach a. Ebene der optischen Achsen ⊥ {010}. F. PAACK in GROTH (*Chem. Kryst.* **1906** I, 185). v. LANG (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 226). Zu $NHCl_4$ zeigt es keine kristallographischen Beziehungen. — Löst sich unter starker Temperaturerniedrigung sehr leicht in W., im völlig trockenen Zustande ziemlich schwer in absolutem A.; durch Ae. fällbar. Schmilzt bei etwa 151° unter Zers. LOSSEN. — $D.^{17}$ 1.676; bei 17° in 1.2 T. W. l. Bei der B. von verdünnten Lsgg. (bis ca. 20%ig) findet Kontraktion, bei der B. konz. Lsgg. Dilatation statt. So beträgt bei einer 40%igen Lsg. ($D._4^{17}$: 1.1852) die Kontraktion für 100 g Lsg. —0.423, bei einer 20%igen Lsg. (1.0888) die Dilatation +0.192, bei einer 10%igen Lsg. (1.0437) die Dilatation +0.261. Für die Dichten der Lsgg. bei 170° ergab sich die Interpolationsformel: $D = 1 + 0.00425\,p + 0.0000095\,p^2$. SCHIFF u. MONSACCHI (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 227). — Die Bildungswärme von NH_3O,HCl: $Cl + H_4 + N + O = + 70800$ cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779). Die Neutralisationswärme von NH_3O mit HCl ist nach THOM-

SEN (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, 241; *J. B.* **1876**, 83) 18500 cal. — NH_3O,HCl und NH_4Cl kristallisieren in regelmäßiger Anlagerung. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10**, 338; *J. B.* **1885**, 575).

3. *Chemisches Verhalten.* — Verliert nach dem Trocknen neben konz. H_2SO_4 bei 120° nicht an Gewicht, schmilzt bei etwa 151° und zersetzt sich schnell unter B. von W., HCl, NH_4Cl, N und vielleicht etwas N_2O. Entwickelt beim Zusammenreiben mit CuO Stickoxyd und andere Gase. W. LOSSEN. — S. auch MAUMENÉ (*C.-B.* **1870**, 199). Wird eine Hydroxylaminchloridlsg. mit überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. versetzt und dann mit KOH oder NaOH erwärmt, so entweicht neben N_2O etwas NO; im Filtrat vom gebildeten Cu_2O ließ sich etwas HNO_3 bzw. HNO_2 nachweisen. v. KNORRE u. ARNDT (*Ber.* **33**, (1900) 30). — Über die Einw. von saurer Ferrisalzlsg. s. MEYERINGH (*Ber.* **10**, (1877) 1940); von H_2O_2 s. WURSTER (*Ber.* **20**, (1887) 2631). Über die oxydierende Wirkung der Verb. auf organische Substanzen unter B. von NH_4Cl, s. dort, S. 169. Vgl. auch E. EBLER (*Habilitationsschrift, Heidelberg* **1905**) und über die Einw. von Hydroxylaminchlorid auf Stanniverbb., Arsensäure, Molybdate, Wolframate, Vanadinpentoxyd, Au-, Hg-, Ag-, Bi-, Cu-, Cd-Salze s. E. EBLER (*Inaug.-Dissert., Heidelberg* **1902**). — Festes NH_3O,HCl reagiert energisch mit $NaNO_2$; die Rk. erfolgt nicht, wenn eines von beiden Salzen mit CaO, MgO oder ZnO gemischt ist. Wird die sauer reagierende Lsg. des NH_3O,HCl erst neutralisiert, so reagiert sie nicht mehr mit $NaNO_2$-Lsg. TANATAR (*Ber.* **27**, (1894) 187). Vgl. auch TANATAR (*Ber.* **26**, (1893) 763, Ref.) — Die HCl im NH_3O,HCl läßt sich mit CO_2-freiem NaOH unter Zusatz von Phenolphtaleïn titrieren, da die freie Base auf den Indikator nicht einwirkt. J. A. MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 605; *J. B.* **1890**, 2388). — Über die Einw. von alkoholischen Hypochloritlsgg. auf das Chlorhydrat s. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1042).

			W. LOSSEN.
N	14	20.14	20.33
4H	4	5.76	5.90
Cl	35.5	51.08	51.08
O	16	23.02	
NH_3O,HCl	69.5	100.00	

II. Sog. Chlorwasserstoffsaures Chrydazaïn.

Nach MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, 850; *J. B.* **1888**, 505) soll durch Einw. von Permangansäure ($KMnO_4$ und SO_3) auf trockenes Ammoniumoxalat in wss. Lsg. ein Gas $(NH_3)_2O$, Chrydazaïn, entstehen. Dasselbe soll mit HCl ein Salz $(NH_3)_2O,2HCl$, kleine, undeutliche Kriställchen, ll. in W., wl. in A. bilden und dieses mit Platinchlorid verschiedene Doppelsalze geben.

III. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Sauerstoffsäuren des Chlors.

A. *Ammoniumhypochlorit.* NH_4OCl. — Ein Gemisch von sehr verd. HOCl mit NH_3 entfärbt auch bei Überschuß von NH_3 schwefelsaure Indigolösung und entwickelt fortwährend, bis zur völligen Zers., Blasen von Stickstoff. BALARD. — Fällt man wss. Chlorkalklsg. mit einer nicht ganz genügenden Menge eines Gemisches von Ammoniumkarbonat und NH_3, so erhält man durch Abgießen vom $CaCO_3$ eine ähnliche Fl., welche, besonders lebhaft beim Erwärmen, N entwickelt und beim Verdunsten im Vakuum NH_4Cl zurückläßt,

Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 48, (1831) 141). Ein Gemisch von Chlorwasser mit so viel NH_3, daß Kurkuma gebräunt wird, zeigt den Geschmack und Geruch der Hypochlorite, auch zerstört es Indigo, bläut Kaliumjodidstärke und Guajaktinktur und zersetzt H_2O_2. Beim Stehen, besonders rasch in der Wärme, entwickelt es N und verliert diese Eigenschaften. Die Entw. von N, welche beim Vermischen des Cl mit wss. NH_3 stattfindet, ist eine sekundäre Rk., d. h. es wird dieser N nicht unmittelbar durch das Cl aus dem NH_3 entbunden, sondern infolge der Zers. primär gebildeten Ammoniumhypochlorits. Neben dem Hypochlorit enthält die Fl. etwas Chlorat. Dies geht daraus hervor, daß das aus Chlorwasser und NH_3 erhaltene Gemisch, so lange sich selbst überlassen, bis es sein Bleichvermögen eingebüßt hat, noch die Fähigkeit besitzt, mit HCl versetzte Indigolsg. zu zerstören. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **84**, 385; *J. B.* **1861**, 143). — Behandelt man eine verdünnte Lsg. von Chlorkalk mit der äquivalenten Menge eines NH_4-Salzes bei etwa 10^0, so bemerkt man keinen nennenswerten Verlust an aktivem Chlor. Durch einen durch die Fl. geleiteten Luftstrom wurde die gebildete, stechend riechende Substanz ausgetrieben, die Dämpfe aufgefangen und durch verschiedene Rkk. (wie das Verhalten zu angesäuerter KJ-Lsg., zu $Na_2S_2O_3$), als NH_4OCl, charakterisiert. Cross u. Bevan (*Proc. Chem. Soc.* **1890**, 22; Ref. *Ber.* **24**, (1891) 689). Nach Ansicht des Referenten (Foerster) sind die Beweise für das Vorhandensein der Verb. NH_4OCl nicht ganz einwandfrei. Die Verb. konnte nicht isoliert werden; ihre wss. (1- bis 2°/₀ige) Lsg. zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temp. schnell. Das NH_4OCl zeigt merkwürdige Unregelmäßigkeiten in seinen oxydierenden Wirkungen: Während es J aus KJ in Freiheit setzt, Sulfite und Arsenite oxydiert und auf Anilinsalze wie andere Hypochlorite wirkt, vermag es pflanzliche Fasern nicht zu bleichen, Indigo bei mehrstündiger Einw. nicht zu entfärben (vgl. dagegen oben: Schönbein), $Pb(OH)_2$ nicht in Peroxyd zu verwandeln und $K_4Fe(CN)_6$ in essigsaurer Lsg. nicht zu oxydieren. — Durch Elektrolyse von NH_4Cl-Lsgg. entsteht leicht NH_4OCl. Cross u. Bevan. Die von Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* **1890**, 24) ausgesprochene Ansicht, es könnte in dem untersuchten Körper die Verb. NH_2Cl vorliegen, findet durch Cross u. Bevan keine Widerlegung. — Bei der Einw. von Cl auf überschüssiges NH_3 wird primär gebildetes NCl_3 nach: $NCl_3 + 2NH_4OH + H_2O = 3NH_4OCl$ zersetzt. Noyes u. Lyon (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 460; *C.-B.* **1901** II, 615). (Vgl. S. 161 bei NCl_3.) — Dampft man die durch Zusatz von NH_3 zu Alkalihypochlorit erhaltene reduzierende Lsg. (vgl. S. 165 bei NH_2Cl), sei sie alkalisch oder angesäuert, ein, so hat der Rückstand selbst bei großem NH_3-Überschuß keine Spur von Reduktionswirkung mehr. Destilliert man eine durch Zusatz von Chlorwasser zu NH_3 bereitete, reduzierende Lsg. im Vakuum, so ist der Rückstand ebenfalls nicht reduzierend, das Destillat reduziert stark; es hat diese Eigenschaft nicht, wenn man vor der Dest. NaOH zusetzt. Die Reduktionswirkung des Destillats wird darauf zurückgeführt, daß NH_4OCl mit überdestilliert und im Destillat die B. der reduzierenden Verb. veranlaßt. Bei Ggw. von Alkali kann die HOCl nicht mehr überdestillieren und es wird dann ein nicht reduzierendes Destillat erhalten. J. Thiele (*Ann.* **273**, (1893) 160). Vgl. auch R. Luther u. N. Schilow (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 813). — [Die zum Teil widersprechenden Angaben über die B. und die Eigenschaften des NH_4OCl werden vielleicht durch weitere Untersuchungen über das NH_2Cl (vgl. dort) geklärt werden. Es wäre nämlich möglich, daß primär gebildetes NH_4OCl Zers. nach: $NH_4OCl = NH_2Cl + H_2O$ erfährt. Die Geschwindigkeit einer solchen Rk. könnte von verschiedenen Umständen abhängig sein, wie von der Art und Konz. der aufeinanderwirkenden Substanzen und der event. dadurch bedingten

Verminderung der Dissoziation des NH_4OCl, indem möglicherweise nur das undissoziierte NH_4OCl sich in der angegebenen Weise zersetzt. Sichere Schlußfolgerungen lassen sich aber erst nach Durchführung entsprechender Versuche ziehen. H. DITZ.]

B. *Ammoniumchlorit*(?). — Durch Sättigung von wss. „chloriger Säure" mit NH_3 wird eine, auch bei überschüssigem Ammoniak, bleichende Fl. erhalten, welche sich beim Einengen zersetzt. MILLON.

C. *Hydrazinchlorat.* $N_2H_4,HClO_3$. — Wurde durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Base und der Säure, Verdampfen im Vakuum über H_2SO_4 und Waschen mit absolutem A. dargestellt. — Glänzend weiße, seidenartige Blättchen, sehr hygroskopisch und zersetzlich. Explodiert schon bei 80° mit außerordentlicher Heftigkeit wahrscheinlich nach: $2N_2H_4,HClO_3 = 2HCl + 4H_2O + NO_2 + 3N$, $2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$. Auch bei Schlagwirkung sowie bei der Annäherung einer Flamme oder einer Lunte explodiert das Salz. Die Brisanz des Salzes ist dreimal größer als die des Knallquecksilbers. R. SALVADORI (*Stzg. Soc. chim. di Roma* vom 5. V. 1907, Ref. *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 680).

D. *Ammoniumchlorat.* NH_4ClO_3. a) *Bildung und Darstellung.* — Aus wss. $HClO_3$ und NH_3 oder Ammoniumkarbonat, GAY-LUSSAC; aus den Chloraten des Ba, Sr oder Ca und Ammoniumkarbonat, CHENEVIX, WÄCHTER, aus $(NH_4)_2SiFl_6$ und $KClO_3$. BERZELIUS. — WONFOR (*Phil. Mag.* **23**, (1843) 75; *Berzel. J. B.* **24**, 199) vermischt Ammoniumhydrotartrat mit $KClO_3$ und entfernt den Weinstein; das so dargestellte Salz explodiert aber heftig beim Aufbewahren. — Bildet sich in kleiner Menge bei Einw. von Cl auf NH_3. SCHÖNBEIN. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **2**, 59; *J. B.* **1863**, 157). — Durch Mischen von $NaClO_3$ mit NH_4Cl-Lsg. und Kristallisation. J. GROSSMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 158 ; *J. B.* **1897**, 486).

b) *Eigenschaften.* — Feine Nadeln von sehr stechendem Geschmack, nach WÄCHTER unregelmäßige, wasserfreie Säulen, nach RETGERS (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 436) Nadeln, aus kleinen, fast quadratischen Tafeln bestehend. Über das Refraktionsäquivalent s. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 589). — Die Kristalle zersetzen sich bei 102°, WÄCHTER, sie verpuffen bisweilen von selbst beim Aufbewahren, MITSCHERLICH (*Pogg.* **52**, (1841) 85); sie verpuffen auf einer heißen Platte wie Nitrium flammans, bei der Zers. durch gelinde Wärme liefern sie Cl, N, wenig O oder vielleicht N_2O und hinterlassen sauer reagierendes NH_4Cl. VAUQUELIN. — Sehr l. in W. und A., CHENEVIX, wl. in absolutem Alkohol. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 321; *Berzel. J. B.* **24**, 164). — Über die D. der wss. Lsgg. s. RUPPIN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 467).

E. *Hydrazinperchlorat.* $N_2H_4,HClO_4,2H_2O$. — Durch Eindampfen der Mischung der wss. Lsgg. äquimolekularer Mengen der Base und der Säure auf dem Wasserbade und Trocknung im Wassertrockenschrank dargestellt. Die Reinigung des Salzes gelingt leicht durch Umkristallisieren aus kochendem absolutem A. — Schöne prismatische Nadeln, ll. in W. (1 : 1.48 bei 13°), kristallisiert aus der wss. Lsg. in großen Prismen, welche bei 85° schmelzen und sich bei 100° unter Wasserabgabe zersetzen. — Das Perchlorat ist viel beständiger als das Chlorat, detoniert mit Heftigkeit unter einem starken Schlage. Mit einer Flamme oder einer Lunte berührt, entzündet es sich und brennt ohne Detonation. Diese erfolgt aber, wenn das Salz mit einer kleinen Menge Knallquecksilber gemischt ist. Beim allmählichen Erwärmen ist die Verb. bei 100° beständig, schon unterhalb des Schmp. (131° bis 132°) beginnt die Zers., bei 240° erfolgt Explosion, deren Prodd. sich von denen des Chlorats dadurch unterscheiden, daß sie auch freien O und Ammoniumsalze enthalten. SALVADORI.

F. *Ammoniumperchlorat.* NH_4ClO_4. a) *Darstellung.* 1. Aus $Ba(ClO_4)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$. — 2. Aus $NaClO_4$ und NH_4Cl. Das durch Erhitzen von $NaClO_3$ entstandene Gemenge von NaCl und $NaClO_4$ wird in möglichst wenig W. zum Syrup gelöst, das als kristallinischer Niederschlag zugleich mit etwa vorhandenem $NaClO_3$ sich abscheidende NaCl entfernt und heiß mit kochend gesättigter NH_4Cl-Lsg. vermischt, worauf nach dem Erkalten große Kristalle von NH_4ClO_4 anschießen. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1269; *Dingl.* **203**, 119). — Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß NaCl mitgefällt wird. Um die Verunreinigung durch fremde Salze zu vermeiden, wird daher NH_4NO_3 zur Umsetzung verwendet. Eine konz. Lsg. von $NaClO_4$ wird mit NH_4NO_3 (75 bis 77 Gew.-Teile NH_4NO_3 auf 213 T. $NaClO_4$) behandelt. Das in sehr feinen Kriställchen resultierende NH_4ClO_4 wird aus heißem W. umkristallisiert. ALVISI (*D. R.P.* 103993 (1898); *J. B.* **1899**, 445). — Nach A. MIOLATI (*D. R.-P.* 112682 (1899); *C.-B.* **1900** II, 462) wird Ca- oder Mg-Perchlorat mit NH_4Cl umgesetzt, wobei ll. $CaCl_2$ bzw. $MgCl_2$ entsteht. $CaCl_2$ wird durch Elektrolyse wieder in Perchlorat übergeführt.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Nicht zerfließliche große Kristalle des rhombischen Systems, isomorph mit $KClO_4$. MITSCHERLICH (*Pogg.* **25**, (1832) 300); ROSCOE (*Ann.* **125**, 346; *J. B.* **1861**, 147). Rhombisch. a : b : c = 0,7932 : 1 : 1.2808. Beobachtete Formen: m{110}, c{001}, r{102}, g{011}, a{100}. m und c vorherrschend. (001) : (102) = *38°55′; (001) : (011) = 52°7′; (110) : (1$\bar{1}$0) = *76°50½′; (110) : (011) = 60°32′; (110) : (102) = 60°31′. Vollkommen spaltbar nach m und c. TH. V. BARKER (*Z. Kryst.* **43**. (1907) 533. — Isomorph mit $KMnO_4$, Rb-, Cs-, Tl-Perchlorat. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 6). $D.^{21.5}$ 1.873, $D.^{25}$ 1.883, 1.903, $D.^{25.5}$ 1.883. F. W. CLARKE (*Ber.* **12**, (1879) 1398). — Löst sich in 5 T. k. W., etwas in A. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 304). Über die D. der wss. Lsgg. s. RUPPIN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 467). — Bildungswärme: $Cl + O_4 + H_4 + N = NH_4ClO_4$ (fest) + 79700 cal. — Die Zersetzungswärme bei B. von fl. W. ist +58300 cal., bei B. von W.-Dampf +38300 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **93**, (1881) 240, 291).

c) *Chemisches Verhalten.* — Entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech NH_4Cl neben Cl (und O?). P. GROTH. Mit schwachem Königswasser zur Trockene verdampft, hinterläßt es keinen Rückstand. SCHLÖSING. Die Lsg. in W. ist neutral und wird beim Abdampfen durch Verlust von NH_3 sauer; konz. $HClO_4$ fällt aus der Lsg. durch Entziehung von W. das neutrale Salz. SERULLAS.

d) *Anwendung.* — Zur Herstellung von Sprengstoffen. Vgl. NOBEL (*Engl. P.* 1471 (1888)); CARLSON (*Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 21, 704); ALVISI (*Gazz. chim. ital.* **29**, I, 121; *J. B.* **1899**, 476); SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES ET D'EXPLOSIFS BERGÈS, CORBIN ET CIE. (*Franz. P.* 370813 (1906); *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 141).

G. *Hydroxylaminperchlorat.* — Verd. Chlorsäure wurde mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhitzt und die Lsg. im Exsikkator über H_2SO_4 verdunstet. — Große, undeutlich ausgebildete Kristalle, sehr stark hygroskopisch. HÄUSSERMANN (R. MEYER, *Jahrb. d. Chemie* **7**, (1887) 303).

CHLOR UND SCHWEFEL.

Ältere Literatur:

THOMSON. *Nichols. J. of Nat. Phil.* **6**, 96; *N. Gehl.* **6**, 332; *Ann. Phil.* **15**, (1820) 408; *N. Tr.* **5**, 2, 322).
H. DAVY. *Elem. d. chem. Theils d. Naturwissensch.* 253.
A. BERTHOLLET. *Mém. d'Arcueil* **1**, 161; *N. Gehl.* **6**, 252.
BUCHHOLZ. *N. Gehl.* **9**, 172.

RIDOLFI. *Schw.* **22**, (1818) 303.
DUMAS. *Bull. Philom. des sc.* **1825**, 23; *Ann. Chim. Phys.* **49**, (1832) 204.
H. ROSE. *Pogg.* **21**, (1831) 431; **24**, (1832) 303; **27**, (1833) 107; **42**, (1837) 517 u. 542; **44**, (1838) 291; **46**, (1839) 167; **52**, (1841) 69.
MILLON. *Compt. rend.* **6**, 207; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 57; *Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 237; *Ann.* **76**, 235; *J. B.* **1850**, 275.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* **69**, 170; **71**, 445; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 93; **19**, (1840) 243.
WÖHLER. *Ann.* **73**, 374; *J. B.* **1850**, 274.
WÖHLER u. HILLER. *Ann.* **93**, 274; *J. B.* **1855**, 301.
CARIUS. *Ann.* **106**, 291; *J. B.* **1856**, 89; *Ann.* **110**, 209; **111**, 93; *J. B.* **1859**, 84 u. 87; *Ann.* **131**, 165; *J. B.* **1864**, 326 u. 347.
CHEVRIER. *Compt. rend.* **63**, 1003; *J. B.* **1866**, 115 u. 212; *Compt. rend.* **64**, 302; *C.-B.* **1868**, 46; *J. B.* **1867**, 158.
BAUDRIMONT. *Compt. rend.* **64**, 368; *J. B.* **1867**, 159.
HÜBNER u. GUEROUT. *Z. Chem.* [2] **6**, 455; *C.-B.* **1870**, 662.

Gepulverter S absorbiert das Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temp. unter Wärmeentw., noch schneller, wenn man in ihm Chlorgase sublimiert. — Noch bei —90° verbinden sich beide Elemente. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, (1845) 817; *Ann.* **56**, (1845) 160).

Übersicht: I. Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2, S. 189. — II. Schwefeldichlorid, SCl_2 (?), S. 192 — III. Schwefeltetrachlorid, SCl_4, S. 194.

I. S_2Cl_2. *Schwefelmonochlorid, Schwefelchlorür.* a) *Bildung.* — 1. Durch Umsetzung von Cl mit S oder Metallsulfiden. — 2. Beim Destillieren eines Gemenges von 1 T. S mit 9 T. $SnCl_2$ oder 8.5 T. $HgCl_2$. BERZELIUS. — 3. Bei der Einw. von JCl_3 auf CS_2, neben Chlorkohlenstoff und Chlorjodschwefel. WEBER (*Pogg.* **128**, (1866) 459). — 4. Bei Zers. des PCl_5 mit Metallsulfiden, des Phosphorsulfochlorids in der Glühhitze oder durch Chlor, BAUDRIMONT, CHEVRIER. — 5. Bei Zersetzung des $SOCl_2$ mit Phosphorsulfid. CARIUS. — 6. Beim Erhitzen von $SOCl_2$ mit S auf 180°; hierbei verhält sich das $SOCl_2$ dem S gegenüber, wie ein Gemenge von SCl_4 und SO_2. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 355). — 7. Bei der Einw. von H_2S auf SO_2Cl_2 (s. dort). BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 467). — 8. Bei der Einw. von PCl_5 auf Schwefel nach: $S_2 + PCl_5 = S_2Cl_2 + PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT (*C.-B.* **1881**, 489; *J, B.* **1881**, 188).

b) *Darstellung.* — Man leitet trockenes Chlorgas durch gewaschene und getrocknete Schwefelblumen, bis diese größtenteils gelöst sind, und befreit die abgegossene Fl. vom gelösten S durch Dest. und Rektifikation, bis der Sdp. konstant geworden ist. H. ROSE. MARCHAND. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 1, 67) erhitzt den S bis zur beginnenden Sublimation. — Bei Anwendung feuchten Chlors bilden sich Kristalle von $S_2O_3Cl_4$ (vgl. dieses). — S_2Cl_2 wird auch erhalten bei der Darst. von CCl_4 (aus $CS_2 + 3Cl_2$) als Nebenprod. (S. diesbezüglich bei CCl_4.) Näheres über die betreffenden Verfahren s. auch B. M. MARGOSCHES (*Der Tetrachlorkohlenstoff, Stuttgart* **1905**). — Über die Gewinnung von S_2Cl_2 als Nebenprod. bei der Einw. von Cl auf Erdalkalimetallsulfide s. CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. INDUSTRIE (*D. R.-P.* 162913 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1059).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Dunkelgelbes Öl, welches an der Luft stark raucht, erstickend widrig riecht, sauer, heiß und bitter schmeckt. Der Dampf reizt die Augen zum Tränen. — Spez. Gew. 1.687 DUMAS, 1.686 MARCHAND; D.^{0} 1.70941 THORPE; 1.7055 H. KOPP; D. beim Sdp. 1.49201 THORPE; 1.4848 RAMSAY. 1 Vol. S_2Cl_2 bei 0° erfüllt bei t^0 den Raum $1 + 0.0009591\ t - 0.000000038185\ t^2 + 0.0000000073186\ t^3$. H. KOPP. — Sdp. 136° bei 758 CHEVRIER, 137.70 bei 761.4 mm HAAGEN (*Pogg.* **131**, (1867) 121); 138° DUMAS; 138 bis 139° CARIUS; 140° H. KOPP; 138° RAMSAY (*J. Chem. Soc.*

35, 463; *J. B.* **1879**, 43); 138.12° THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 19). — Spez. Gew. des Dampfes 4.70 DUMAS, 4.77 MARCHAND. Bei Fll. von 0 bis 25 At. % S besteht der Dampf aus fast reinem Cl, der S-Gehalt des Dampfes nimmt mit steigendem S-Gehalt der Fl. stark zu und hat bei 27 At. % S eine deutliche Ausbuchtung, was auf die Existenz einer dissoziierten Verb. SCl_2 hinweist. S_2Cl_2 dissoziiert teilweise beim Sdp. ATEN (*Z. physik. Chem.* **54**, (1905) 55). — Nach ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29**, II, 318; *J. B.* **1899**, 45) zeigt S_2Cl_2 nach der Siedemethode einen zwischen dem einfachen und doppelten Mol.-Gew. liegenden, nach der Gefriermethode den normalen Wert. Über das kryoskopische Verhalten von S_2Cl_2 s. ODDO u. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33**, II, 427; *C.-B.* **1904** I, 918), CIAMICIAN (*Atti dei Linc.* [5] **10** II, 221; *C.-B.* **1902** I, 239). — S_2Cl_2 löst sich in fl. Cl mit hellgelber Farbe und liefert das normale Mol.-Gew. S_2Cl_2. Auch die Lsg. in Br ergab S_2Cl_2 als Mol.-Gew. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96). — Spez. Volumen 90.9 (berechnet nach KOPP 91.6). RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **35**, 1879) 463), 90.28 THORPE. — Schmp. —80°. RUFF u. FISCHER (*Ber.* **36**, (1903) (418).

Bildungswärme nach OGIER (*Compt. rend.* **92**, (1881) 922):

S_2 (fest) + Cl_2 (Gas) = S_2Cl_2 (fl.) + 17600 cal.
S_2 („) + Cl_2 („) = S_2Cl_2 (Gas) + 11000 cal.,

nach J. THOMSEN (*Ber.* **15**, (1882) 3023) nur 14250 cal. für fl. SCl_2, nach J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, 145; *C.-B.* **1907** I, 1306) 14933 cal.

Magnetische Drehung (R) der Polarisationsebene des Lichtes für gelbes Natriumlicht: 0.984, Brechungsindex (n) 1.6460, $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.212$. H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1877**, 190). — Dielektrizitätskonstante 4.8 bei 22°. SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, (1901) 503; *C.-B.* **1902** I, 4). Nach WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 209) wirkt S_2Cl_2 als Lösungsmittel ionisierend.

S_2Cl_2 löst viel S, in der Wärme eine solche Menge, daß ein Syrup entsteht, aus dem beim Erkalten wochenlang S anschießt. Bei gewöhnlicher Temp. mit S gesättigtes S_2Cl_2 ist hellgelb und enthält im ganzen 66.74% Schwefel. H. ROSE. Also etwa 2 At. S auf 1 At. Cl (ber. = 64.3% S). Die Lsg. hat 1.7 spez. Gew. und läßt beim Destillieren, sowie beim Verdunsten an der Luft S zurück. BUCHHOLZ. BERTHOLLET. — S_2Cl_2 mischt sich leicht mit CS_2, A. BERTHOLLET, absorbiert Phosgengas, J. DAVY. — Es löst J und Br, welche Lsgg. unter 136° zu sieden beginnen. CHEVRIER. Es absorbiert Cl und wird zur dunkelrotbraunen Fl., welche beim Herausnehmen aus der Kältemischung sogleich Cl entwickelt und je nach der Temp., bei welcher man mit Cl sättigte, wechselnde Mengen Cl enthält. Der Gesamtgehalt an Cl beträgt bei:

20°	6 bis 6.4°	0.4 bis —2.5°	—6 bis —8°
67.80	69.18	70 bis 70.39	71.67 %,

also mehr als der Formel SCl_2 (68.87 %), und weniger als derjenigen SCl_4 (81.61 %) entsprechen würde. CARIUS. S. auch unter II).

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen O und Luft.* — Der Dampf, mit O oder Luft durch ein glühendes Rohr geleitet, verbrennt mit blaugrüner Flamme zu SO_2, Cl und SO_3, ohne $SOCl_2$ zu bilden. CARIUS.

2. *Gegen H_2O.* — S_2Cl_2 sinkt in W. als Öl zu Boden und zersetzt sich langsam in HCl, niederfallenden S und Thioschwefelsäure, welche all-

mählich in SO_2 und S zerfällt: $2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + 3S$. THOMSON. Zugleich entsteht etwas H_2SO_4, selbst wenn noch überschüssiger S vorhanden, BUCHHOLZ, H. ROSE, auch Pentathionsäure. FORDOS u. GÉLIS. Noch 10 Tage nach der Zersetzung durch W. enthält die Fl. Thioschwefelsäure, ($AgNO_3$ schwarzfällend), der ausgeschiedene S beträgt 27.74% des S_2Cl_2. H. ROSE. Nach CARIUS, welcher das S_2Cl_2 als *Schwefelsulfochlorid*, SCl_2S, dem $POCl_3$ entsprechend betrachtet, entstehen zunächst H_2S und SO_2 ($S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + 2HCl + SO_2$), welche sich dann miteinander umsetzen.

3. *Gegen P und PCl_3.* — P entzieht dem S_2Cl_2 unter Erhitzung bis zu 40° das Cl, so daß beim Destillieren PCl_3 übergeht und S zurückbleibt. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 213). S_2Cl_2 löst P unter Wärmeentw. sehr reichlich zu einer blaßgelben Fl., welche beim Erkalten viel blaßgelben schwefelhaltigen P absetzt und beim Erwärmen in explosionsartiges Aufkochen gerät. Setzt man P in kleinen Stücken zu erwärmtem S_2Cl_2, so erhitzt sich die Masse, scheidet S ab und bildet PCl_3 und Phosphorsulfochlorid; tropft man umgekehrt S_2Cl_2 zu überschüssigem geschmolzenem P, so werden PCl_3, ein gelbes Sublimat von Schwefelphosphor und zurückbleibender amorpher P erhalten. WÖHLER u. HILLER. Bei nicht überschüssigem P sind Phosphorsulfochlorid und S die einzigen Prodd. CHEVRIER. — Durch sechsstündiges Erhitzen mit PCl_3 auf 160° werden Phosphorsulfochlorid und PCl_5 gebildet. MICHAELIS.

4. *Gegen S und S-Verbb., Se.* — Unter 0° abgekühltes S_2Cl_2 absorbiert den Dampf von SO_3, bis 5 Mol. SO_3 auf 1 Mol. S_2Cl_2 aufgenommen sind, und wird zur bräunlichen, später gelb werdenden Fl., aus welcher überschüssig hinzugebrachtes SO_3 unverändert kristallisiert. Diese Fl. entwickelt schon wenige Grade über 0° und heftig bei 10° SO_2, dem beim Destillieren Pyrosulfurylchlorid folgt. H. ROSE. — Der Dampf des S_2Cl_2, mit H_2SO_4-Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert S, SO_2, H_2S, HCl und Chlor. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* **21**, 140). — H_2S zersetzt die Verb. in HCl und Schwefel. H. ROSE. S_2Cl_2 mischt sich mit fl. H_2S unter B. einer roten Lsg. ANTONY u. MAGRI (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 206; *C.-B.* **1905** I, 1692). — S_2Cl_2 und fl. SO_2 mischen sich bei Zimmertemp. vollständig, wirken aber auch bei 100° nicht aufeinander ein. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 355). — SPRING u. LECRENIER (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 867; *J. B.* **1886**, 333) haben die Einw. von K_2SO_3 auf die Halogenverbb. des S untersucht. Es entstehen dabei soviel Moll. K_2SO_4, als freie Halogenmoleküle vorhanden sind. S_2Cl_2 enthält 6.82% seiner Bestandteile im freien Zustand. — Über die Einw. von SO_2 auf S_2Cl_2 s. auch DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 76). — Beim Erhitzen mit $CaSO_3$ entsteht $CaCl_2$ und SO_2. CARIUS. — Nach MÜLLER u. DUBOIS (*D. R.-P.* 72999 (1892)) reagiert CS_2 und S_2Cl_2 bei Ggw. von Metallen bzw. Metallchloriden (am besten Eisenpulver bzw. $FeCl_3$) nach: $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$. — S_2Cl_2 reagiert mit Se unter Abscheidung von S und B. von Se_2Cl_2, vgl. S. 210. RATHKE (*Ann.* **152**, (1869) 181). F. KRAFT u. O. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) 560). — Über die Einw. von S_2Cl_2 auf Tellurmineralien s. MAC IVOR (*Chem. N.* **86**, 308; *C.-B.* **1903** I, 353).

5. *Gegen HJ.* — HJ erzeugt mit S_2Cl_2 bei gewöhnlicher Temp. anfangs HCl, Jod- und Jodschwefelkristalle, schließlich H_2S. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, (1867) 198).

6. *Gegen Metalle.* — Diese zersetzen S_2Cl_2 unter B. von Metallchlorid und Abscheidung von S, und zwar nach BAUDRIMONT um so leichter, je flüchtiger das erzeugte Chlorid ist. Na, Mg wirken auch beim Sieden nicht, Blattaluminium wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft, es destilliert eine braunrote Fl., auch werden Kristalle, vielleicht von einer Verb. von $AlCl_3$ mit S_2Cl_2 gebildet. BAUDRIMONT. — Grobgepulvertes As und Sb erhitzen sich beim Aufgießen von S_2Cl_2 und bilden ersteres

$AsCl_3$ und zurückbleibendes Sulfid letzteres $SbCl_5$, welches beim Destillieren teilweise in $SbCl_3$ übergeht. Wöhler. Zu 2 Mol. in 3 Mol. sd. S_2Cl_2 eingetragen, bilden sie Arsen- und Antimontrichlorid und S, ein Arsensulfochlorid wird nicht erhalten: $3S_2Cl + 2As = 2AsCl_3 + 6S$. Chevrier. — Zinnfeile wirkt heftig und wird zu $SnCl_4$. Wöhler. Baudrimont. Zn, Fe, Ni und Cu werden von S_2Cl_2 nur langsam angegriffen. Wöhler. Hg bildet HgCl oder $HgCl_2$ und S, Fe bildet $FeCl_3$. Baudrimont.

7. *Gegen Oxyde, Sulfide, Chloride.* — Bei der Einw. von Sb_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_5, P_2O_5 auf S_2Cl_2 wurde $SOCl_2$ nicht erhalten. Prinz. — Aus Auripigment, Realgar und schwarzem Sb_2S_3 erzeugt S_2Cl_2: $AsCl_3$, $SbCl_3$ und S; es greift Musivgold nicht, Wöhler, oder erst in der Wärme, Baudrimont, an; auch Zinnober wird zersetzt. Carius. — Es verbindet sich mit einigen Metallchloriden. H. Rose. (Vgl. auch Chloride, S. 105.)

8. *Gegen organische Verbindungen.* — Rötet nach Martens, nicht nach H. Davy, völlig trockenes Lackmuspapier. — Mit sauerstoffhaltigen organischen Verbb. erzeugt S_2Cl_2 unter Abscheidung von S Chlorverbb., HCl, SO_2 und meist auch kleine Mengen organischer Schwefelverbb. Zu ungesättigten sauerstofffreien Verbb. addiert es sich. So wird aus Äthylen Äthylendisulfochlorid, aus Amylen Amylendisulfochlorid erhalten. Guthrie. — Bei Äthylalkohol sind die Prodd. HCl, SO_2, Äthylchlorid, Äthylsulfit, SO_2Cl und S. Es scheint S_2Cl_2, indem es als Schwefelsulfochlorid wirkt, zunächst Prodd. zu erzeugen, welche sich miteinander bis auf Spuren weiter zerlegen; z. B. mit Alkoholen: a) $S_2Cl_2 + C_2H_5OH = C_2H_5SH$ (Mercaptan) $+ SOCl_2$; — b) $4C_2H_5SH + 3SOCl_2 = 2C_2H_5Cl + SO(O.C_2H_5)_2$ (Äthylsulfit) $+ 6S$. Carius.

e) *Anwendung.* — Zum Vulkanisieren von Kautschuk. Für diesen Zweck eignen sich die hellgelben Sorten des Handelsprod., welche fast ganz aus der Verb. S_2Cl_2 bestehen. Fawsit (*J. Soc. Chem. Ind.* 5, 638; *J. B.* **1886**, 2169). S_2Cl_2 hat die Fähigkeit, sich schon bei gewöhnlicher Temp. momentan mit Kautschuk zu verbinden, und zwar treten sowohl der S als auch das Cl in chemische Bindung. Mit S_2Cl_2 können nur fertiggeformte Gegenstände von geringer Dicke verarbeitet werden. Vgl. Lunge (*Chem.-techn. Untersuchungsmethoden* **3**, (1900) 223). — S_2Cl_2 kann verwendet werden zur Aufschließung der widerstandsfähigsten Mineralien, zur Darst. von Chloriden gewisser Elemente und zur Trennung von Elementen, deren Chloride flüchtig sind, von solchen Elementen, die nicht flüchtige Chloride bilden. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1235; *C.-B.* **1904** II, 1693). — Über die Darst. von CCl_4 aus CS_2 und S_2Cl_2 s. B. M. Margosches (*Der Tetrachlorkohlenstoff, Stuttgart* **1905**); über die Darst. von Dichlorhydrin und Monochlorhydrin aus Glycerin und Chlorschwefel s. Carius (*Ann.* **122**, (1862) 73); Claus (*Ann.* **168**, (1873) 43); Deutsche Sprengstoff-A.-G. (*Franz. P.* 370224 (1906); *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 116); s. ferner De Rigaud (*Chem. Ztg.* **20**, Rep. 185; *J. B.* **1897**, 991) über die Anwendung von Chlorschwefel für die Goldextraktion.

f) *Untersuchung.* — Über die Analyse von S_2Cl_2 s. Le Roy (*Monit. scient.* [4] **4**, 1115; *J. B.* **1890**, 2394); Weber (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 631).

			Dumas Marchand	H. Rose	Buchholz
2S	64,1	47.49	47.5	47.46	47.4
2Cl	70.9	52.51	52.5	52.98	52.6
S_2Cl_2	135.0	100.00	100.0	100.44	100.0

II. SCl_2.(?) *Schwefeldichlorid. Schwefelchlorid.* (*Sog. brauner Chlorschwefel.*)
a) *Darstellung.* — 1. Man leitet mehrere Tage trockenes Chlorgas im großen Überschuß durch Schwefelblumen, destilliert die Fl. zwischen 60 und 70° und rektifiziert das Destillat, welches S_2Cl_2 beigemischt enthält, unter seinem Sdp. wiederholt in einem Strome von Chlorgas. Dumas. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 64). — 2. Man sättigt in einer Kältemischung S_2Cl_2 mit Cl und verdrängt bei derselben Temp. das überschüssige Cl durch trockenes CO_2, welches mehrere Stunden durchgeleitet wird. Hübner u. Guerout. — Beim Erwärmen der Lsg. von S_2Cl_2 in fl. Cl (im Glasrohr) auf Zimmertemp. bildet sich braunrotes SCl_2. Beckmann (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96). — 3. Man

sättigt S_2Cl_2 zwischen 6 und 20° mit Cl, wobei eine der Formel SCl_2 annähernd entsprechende Menge Cl aufgenommen wird. Carius.

b) *Eigenschaften.* — Dünne dunkelbraunrote Fl. von 1.620 spez. Gew., Dumas, welche bei —30° nicht gefriert. H. Rose. Dampft und riecht wie S_2Cl_2 doch mehr nach Cl, schmeckt sauer, heiß und bitter. Thomson. Rötet nach Martens (*J. Chim. med.* **13**, (1837) 430), nicht nach H. Davy, völlig trockenes Lackmuspapier. — Der Brechungsindex für gelbes Na-Licht ist 1.6190, die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, 0.932. H. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1877**, 190).

Der „braune" Chlorschwefel zeigt beim Erhitzen das Verhalten einer Auflösung von Cl in S_2Cl_2, er entwickelt in dem Maße, wie er sich erwärmt, Chlorgas, läßt beim Destillieren weder bei 78°, noch überhaupt unter 138° bis 139° ein konstant sd. Prod. und bei letzterer Temp. S_2Cl_2 übergehen. Carius. Marchand. Auch bei vermindertem Luftdruck ist das Verhalten dasselbe. Chevrier. Ebenso ist die von Dumas gefundene DD. 3.7 die eines Gemenges von S_2Cl_2 mit dem gleichen Vol. Chlorgas (ber. 3.56); trockene Luft, unter dem Sdp. des S_2Cl_2 durchgeleitet, führt Cl fort, während S_2Cl_2 zurückbleibt. Aber beim Zusammenbringen mit Hydraten oder Salzen organischer Säuren werden weder freies Cl, noch Chlorsubstitutionsprodukte erhalten, vielmehr entsteht zunächst SCl_4, welches dann auf die organische Substanz einwirkt. Carius. Über die Dissoziation des SCl_2 s. auch Dalziel u. Thorpe (*Chem. N.* **24**, 159; *J. B.* **1871**, 213); Michaelis u. Schifferdecker (*Ann.* **170**, (1873) 1; *Ber.* **6**, (1873) 993; *J. B.* **1874**, 109); Isambert (*Compt. rend.* **86**, (1878) 664); Spring u. Lecrenier (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 867).

Der „braune" Chlorschwefel entwickelt im Sonnenlichte Chlorgas bis zum Zerschmettern verschlossener Gefäße. Er zersetzt sich mit W. langsam, hauptsächlich in HCl und Thioschwefelsäure, doch wird auch S abgeschieden und nach H. Rose etwas H_2SO_4 gebildet. HNO_3 bildet unter heftigem Aufbrausen HCl und H_2SO_4, Thomson, wss. NH_3 erzeugt S, N und NH_4Cl. Dumas. — Das Verhalten gegen Ammoniakgas s. Bd. I, 1, S. 615. — K verpufft mit rotem Lichte; wird der Dampf über glühendes Fe oder Cu geleitet, so entstehen unter Feuererscheinung Metallchlorid und -sulfid. Dumas. — K_2SO_4 wirkt bei 150 bis 160°, $PbSO_4$ wenig über 100°: es werden viel SO_2, Metallchlorid, SO_2Cl_2 und, falls man nicht zu stark erhitzt, S_2Cl_2 gebildet. Carius.

Sauerstoffhaltige organische Verbb. werden durch „braunen" Chlorschwefel meist leichter als durch S_2Cl_2 zersetzt. Carius. Ungesättigte sauerstofffreie Verbb. nehmen denselben als solchen auf. Guthrie. (Näheres vgl. 6. Aufl. I, 2, S. 404.) S. auch Heintz (*Pogg.* **98**, (1856) 458).

Nach O. Ruff u. G. Fischer (*Ber.* **36**, (1903) 418) sind die bisher beigebrachten Gründe für die Existenz von SCl_2 als chemische Verb. nicht stichhaltig: Die Ermittlung der Zus. der Dämpfe eines S-Cl-Gemisches mit einem Chlorgehalte von 68.9% (theor. Gehalt von SCl_2) bei verschiedenen Tempp. (+10°, 0°) ergab Kurven, nach welchen das vermeintliche SCl_2 keine Verb., sondern ein Gemenge von mehreren Stoffen ist. Schmelzpunktsbestimmungen von S-Cl-Gemischen (zwischen 92.5 und 51.5% Cl) ergaben, daß auch bei tieferen Tempp. kein weiteres, zwischen S_2Cl_2 und SCl_4 liegendes Chlorid existiert. Dagegen scheint bei sehr tiefen Tempp. ein Chlorid mit mehr als 92.5% Cl beständig zu sein. Die Schmelzpunktskurve zeigt zwei Maxima, die den Schmelzpunkten von SCl_4 (—30°) und S_2Cl_2 (—80°) entsprechen. Nach diesen Untersuchungen ist das sogenannte „Dichlorid" nur eine Lsg.

von SCl_4 und Cl_2 in S_2Cl_2. — Die Molekulargröße von SCl_2 in fl. Cl entspricht der Formel SCl_2, wodurch entgegen der Annahme von RUFF u. FISCHER die Existenz von SCl_2 erwiesen wird. BECKMANN (a. a. O.). Auch COSTA (*Gazz. chim. ital.* **20**, 367; *J. B.* **1890**, 137) sprach sich auf Grund von Analysen und Gefrierpunktsbestimmungen der Lsg. in Benzol und Eisessig für die Formel SCl_2 aus und gibt auch die Resultate der optischen Untersuchung der Verb. an. S. auch ODDO (*Gazz. chim. ital.* **31** II, (1901) 222; *C.-B.* **1901** II, 1194).

			DAVY	DUMAS	CARIUS Bei 6°	HÜBNER u. GUEROT
S	32.07	31.14	30	31.9	31.47	30.5
2Cl	70.91	68.86	70	68.1	69.18	69.3
SCl_2	102.98	100.00	100	100.0	100.65	99.8.

III. SCl_4. *Schwefeltetrachlorid, Vierfach-Chlorschwefel.* a) *Darstellung.* — Durch Sättigung von S_2Cl_2 mit Cl bei —20 bis —22°. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER (*Ber.* **5**, (1872) 924, **6**, (1873) 993, *Ann.* **170**, (1873) 1; *J. B.* **1874**, 109). — Nach O. RUFF (*Ber.* **37**, (1904) 4513) vereinigt man berechnete Mengen von SCl_2 und fl. Chlor im geschlossenen Rohr und öffnet dieses nach einigen Tagen. — S. auch ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 517).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Leicht bewegliche, gelbbraune Fl., deren Farbe sich von der viel mehr roten des SCl_2 wesentlich unterscheidet. Außerhalb der Kältemischung erfolgt Chlorabgabe bei starker Abkühlung. Die Dissoziation nimmt von —22° bis —15° sehr schnell zu, von da ab. MICHAELIS. u. SCHIFFERDECKER. — Das durch genügende Abkühlung festgewordene Prod. bildet eine gelblichweiße Substanz, schmilzt bei —30.5° bis —31° zu einer roten Fl., zerfällt beim Ansteigen der Temp. allmählich in S_2Cl_2 und Cl. Sein Dissoziationsdruck ist wenige Grade über dem Schmp. größer als eine Atmosphäre. RUFF.

c) *Chemisches Verhalten.* — Mit W. erfolgt Zers. unter Entw. von SO_2 und Abscheidung von Schwefel. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER. Mit W. im Rohr erfolgt fast quantitative Zers. unter B. von SO_2. RUFF. — Bei der Einw. von SO_3 auf SCl_4 entsteht $SOCl_2$ nach: $SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$, hierbei entsteht immer etwas $S_2O_5Cl_2$ durch Einw. von SO_3 auf $SOCl_2$. — SO_2 wirkt auf SCl_4 nicht ein. $SO_2(OH)Cl$ wirkt über 0° wie SO_3, unter 0° unter B. von $S_2O_3Cl_4$. SCl_4 bildet Doppelverbb. mit JCl_3, $SbCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER. RUFF. Letzterer beschreibt auch Verbb. mit $ZrCl_4$, $FeCl_3$, $AuCl_3$, und die Verb. $2JCl_3,SCl_4$, (s. bei JCl_3). — Verbb. von SCl_4 und dem (vermeintlichen) SCl_2 konnten nicht erhalten werden RUFF. — Über das Gleichgew. zwischen S_2Cl_2 und Cl_2 s. auch ATEN (*Z. physik. Chem.* **54**, (1905) 55). — Über die S-Cl-Verbb. s. auch A. VON BARTAL (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 347). Vgl. auch S. 193 bei SCl_2.

			MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER
S	32.06	81.61	81.59
4Cl	141.80	18.39	18.41
SCl_4	173.86	100.00	100.00

CHLOR, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

Ältere Literatur: Thionylchlorid: Persoz u. Bloch (*Compt. rend.* **28**, (1849) 86). Kremers (*Ann.* **70**, (1838) 297). H. Schiff (*Ann.* **102**, 111; *J. B.* **1857**, 104). Carius (vgl. bei *Chlorschwefel*). Wurtz (*Compt. rend.* **62**, 460; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, 243; *Ann.* **139**, 375; *J. B.* **1866**, 124). A. Michaelis (*Jenaische Z.* **6**, (1871) 79; *Z. Chem.* [2] **6**, 460).

Sulfurylchlorid: Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 170, **71**, (1839) 445; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 93, **19**, (1840) 243; *Berzel. J. B.* **19**, 198).

Pyrosulfurylchlorid: H. Rose (*Pogg.* **44**, (1838) 291; *Berzel. J. B.* **19**, 201). Rosenstiehl (*Compt. rend.* **53**, 658; *J. B.* **1861**, 120). Schützenberger (*Compt. rend.* **69**, (1869) 352; *Ann.* **154**, (1870) 375). H. E. Armstrong (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 244; *Ber.* **2**, (1869) 712, **3**, (1870) 730). Proudhomme (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1137; *Ann.* **156**, (1870) 342). A. Michaelis (*Jenaische Z.* **6**, (1871) 235, 240 u. 292; *Z. Chem.* [2] **7**, 149 u. 152).

Übersicht: A. Schwefeloxychlorid, S_2OCl_4, S. 195. — B. Thionylchlorid, $SOCl_2$, S. 195. — C. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, S. 197. — D. Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$, S. 200. — E. Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, S. 201. — F. Sog. Schwefelsaure unterchlorige Säure, $Cl_2O,4SO_3$, S. 204. — G. $SCl_6,30SO_3$ (?), S. 204.

A. S_2OCl_4.(?) *Schwefeloxychlorid.* a) *Darstellung.* — Die Verb. wurde von Ogier (*Bull. soc. chim.* [2] **37**, 293; *Compt. rend.* **94**, 446; *J. B.* **1882**, 232) durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile SO_2Cl_2 und S_2Cl_2 auf 250° dargestellt. Man erhält sie auch, nur schwieriger, beim Erhitzen von SCl_2 mit $SOCl_2$. Ogier.

b) *Eigenschaften.* — Tiefrote, nach S_2Cl_2 riechende Fl., D. 1.656, Sdp. 60°. Die DD. ergab sich bei 100° zu 3.98, 3,84, 3.75, bei 60° mit 10 ccm Hg-Druck. zu 3.9 (ber. 3.84). Durch W. erfolgt Zersetzung zu S, SO_2, H_2SO_4, HCl und Thionsäuren. Bei 100° tritt Zerfall in S_2Cl_2, Cl und SO_2 ein. Durch absoluten A. wird die Verb. energisch zersetzt. — Gef. 64.1% Cl, 28.7% S; ber. 63.9, 28.8%. — Ogier.

Nach Knoll (*Ber.* **31**, (1898) 2183) besteht das vermeintliche Oxychlorid aus einem Gemenge von SCl_2, SO_2Cl_2 und $SOCl_2$. Eine vollständige Trennung der Bestandteile ließ sich nicht erzielen.

B. $SOCl_2$. *Thionylchlorid* (*Chlorid der Schwefligen Säure*). a) *Bildung.* — 1. Durch Vereinigung von Cl_2O mit Schwefel. Wurtz. Da S auf das gasförmige oder fl. Cl_2O sehr lebhaft einwirkt und selbst Explosionen hervorruft, so verteilt man den S in S_2Cl_2 und leitet bei —12° Cl_2O-Dampf ein, nicht bis zum vollständigen Verschwinden des Schwefels. Das gebildete $SOCl_2$ ist vom S_2Cl_2 leicht durch fraktionierte Dest. zu trennen. Wurtz. — 2. Durch Einw. von Cl_2O auf schwefelhaltigen, Wurtz, und reinen CS_2 nach: $3Cl_2O + CS_2 = 2SOCl_2 + COCl_2$. Schützenberger. — 3. Aus PCl_5 und SO_2, Schiff, Sulfurylchlorid, Michaelis, Sulfiten, Carius, Thiosulfaten. Kraut. Auch viele schwefelhaltige organische Verbb., wie Isäthionsäure, Äthylschwefelsäure (Carius' äthylschweflige Säure), bilden mit PCl_5 Thionylchlorid und können als Abkömmlinge der schwefligen Säure betrachtet werden. Carius. S. auch Carius (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 262). — 4. Aus $POCl_3$ und Sulfiten. Carius. — 5. Bei der Einw. von SCl_2 auf A. oder Säurehydrate; wird nur zum kleinen Teil als solches erhalten, meist weiter zersetzt. Carius. — 6. Durch Einw. von SCl_4 auf SO_3. Michaelis u. Schifferdecker. (Vgl. S. 194 bei SCl_4.)

b) *Darstellung.* — 1. Man leitet SO_2 über PCl_5 und trennt das bei 82° sd. $SOCl_2$ von dem bei 110° sd. $POCl_3$ durch fraktionierte Dest. Schiff. Bei mindestens 1 kg PCl_5 gelingt es leicht, das $SOCl_2$ zu isolieren, wenn man in der zu rektifizierenden Fl. einen Gehalt an HCl oder SO_2 vermeidet. Carius. Um das durch Absorption von Cl oder SO_2 gelb gefärbte $SOCl_2$ farblos zu erhalten, erhitzt man am Rückflußkühler und verwirft das zuerst Übergehende. Michaelis.

2. Durch Einw. von SO_3 auf SCl_4 nach: $SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$ erhält man $SOCl_2$ mit 80% Ausbeute. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER. (Vgl. S. 194 bei SCl_4.)

3. Nach W. MAJERT (*D. R.-P.* 136870 (1901); *C.-B.* **1902** II, 1437) erhält man $SOCl_2$ bei der Einw. von SCl_2 auf SO_3 bei einer unter dem Sdp. des SO_2 liegenden Temp. (mindestens —10°) oder unter Druck nach: $SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$. Bei der angegebenen Arbeitsweise wird verhindert, daß das entstehende SO_2 entweicht und dabei einen Teil des nur schwach gebundenen Cl, bevor die Rk. der gesamten Masse vollendet ist, mit sich fortführt und so der Rk. entzieht.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, stark lichtbrechende Fl., deren erstickender Geruch an SO_2 erinnert. Spez. Gew. bei 0°: 1.675, WURTZ; 1.67673, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 19). D. beim Sdp.: 1.52143, spez. Vol. beim Sdp. 78.01, Vol. beim Sdp. (bei 0° = 1) 1.10208, THORPE. — Sdp. 78° bei 746 mm WURTZ; gegen 82°, CARIUS; 78.8° THORPE. — DD. bis 154° normal, 3.95, 3.81 (ber. 4.11), bei der Temp. des sd. S nur $^2/_3$ der normalen (gef. 2.65, ber. 2.74), was auf eine Zersetzung in Cl, SO_2 und S_2Cl_2 hinweist. Beim Leiten durch eine glühende Röhre wurden auch diese Zersetzungsprodd. erhalten. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **16**, (1883) 1625). — Nach ODDO (*Gazz. chim. ital.* **31** II, 222; *C.-B.* **1901** II, 1194) in Benzol monomolekular, in $CHCl_3$ geringe Neigung zur Polymerisation. S. auch CIAMICIAN (*Atti dei Linc.* [5] **10** II, 221; *C.-B.* **1902** I, 239). — Die Bildungswärme (aus den Elementen) ist nach OGIER (*Compt. rend.* **94**, (1882) 82) für fl. $SOCl_2$ +47200 cal.; die spez. Wärme zwischen 17° und 60° ist 0.2425, die Verdampfungswärme für 1 g ist 54.45 cal. — DE. 9.05 bei 22°. SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, (1901) 503). Nach WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 209) wirkt $SOCl_2$ als Lösungsmittel ionisierend.

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Wasser und Alkalien.* — Zersetzt sich mit W., leichter noch mit Alkalien, in HCl und SO_2, SCHIFF; w. W. oder nicht mehr als ein gleiches Vol. W. bilden auch S und H_2SO_4. CARIUS.

2. *Gegen S und S-Verbindungen; gegen Se und SeO_2.* — Beim Erhitzen mit S auf 180° entsteht S_2Cl_2 (s. dort). Der Vorgang der Einw. des S auf $SOCl_2$ besteht nicht in einer Substitution des O durch S, sondern das $SOCl_2$ verhält sich gegenüber dem S wie ein Gemenge von SCl_4 und SO_2. Für sich auf 230° erhitzt, verändert sich das $SOCl_2$ nicht. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 355). — H_2S wirkt auf $SOCl_2$ bei gewöhnlicher Temp. nicht ein. Bei 60° und nachfolgender Dest. erfolgt die Rk. nach: $2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S$. PRINZ. S. auch BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1895) 884). Nach RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1749) wird die Rk. durch die Ggw. von $AlCl_3$ sehr beschleunigt. — Reine H_2SO_4 mischt sich anfangs nicht mit $SOCl_2$; nach einiger Zeit entweichen HCl und SO_2 und die Fl. wird klar. Bei der Dest. geht bei 138 bis 157° hauptsächlich Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchloryd über nach: $SOCl_2 + H_2SO_4 = SO_2 + HCl + SO_2(OH)Cl$ und $3SOCl_2 + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 4HCl + S_2O_5Cl_2$. — Über die Einw. von Se und SeO_2 auf $SOCl_2$ vgl. bei $SeCl_4$.

3. *Gegen verschiedene Säuren.* — HNO_3 und $SOCl_2$ wirken stürmisch aufeinander, wahrscheinlich unter primärer B. von NO_2Cl und darauffolgender Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4. Metaphosphorsäure reagiert schwach, lebhaft dagegen die Orthosäure, ebenso Borsäure. MOUREU (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 767; *Compt. rend.* **119**, 337; *J. B.* **1894**, 405). — Trockener HJ (in Kälte-

mischung) reagiert unter B. von HCl, J, SO_2 und Schwefel. BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1895) 884).

4. *Gegen P-Verbindungen.* — Phosphorpentasulfid wirkt erst bei 150° nach: $5SOCl_2 + P_2S_5 = 5S_2Cl_2 + P_2O_5$. CARIUS. PCl_3 bewirkt bei 160° langsame, aber vollständige Zers. nach: $3PCl_3 + SOCl_2 = PCl_5 + PSCl_3$. MICHAELIS. — Über die Einw. von H_3PO_4 und HPO_3 s. unter 3).

5. *Gegen Sb und Zn.* — Auf gepulvertes Sb wirkt es schon in der Kälte, wahrscheinlich nach: $3Sb_2 + 6SOCl_2 = 4SbCl_3 + Sb_2S_3 + 3SO_2$. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **16**, (1883) 1625). — Zinkstaub reagiert nach: $2SOCl_2 + 2Zn = 2ZnCl_2 + SO_2 + S$. Die Rk. verläuft auch bei Anwesenheit von Benzylchlorid und Ae. E. FROMM u. J. DE SEIXAS PALMA (*Ber.* **39**, (1906) 3317).

6. *Sonstiges.* — Über die Einw. von NH_3 auf $SOCl_2$ s. MICHAELIS, SCHIFF; über die Einw. von Ammoniumcarbamat: MENTE (*Am. Chem. J.* **10**, 332; *J.-B.* **1888**, 514). — Bei der Einw. von $SOCl_2$ auf $AgNO_3$ entsteht AgCl und $Cl.SO_2.O.NO$. (Vgl. S. 209.) T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 297).

7. *Gegen organische Verbindungen.* — Wirkt auf organische Verbb. meist dem $POCl_3$ entsprechend ein; so bildet $SOCl_2$ mit Äthylalkohol, HCl und $SO(OC_2H_5)_2$, mit Methylalkohol auch CH_3Cl und Methylsulfonsäure, mit Säurehydraten und Salzen die Chloride der Säureradikale, HCl oder Chlorid und SO_2. CARIUS. — Über die Einw. von $SOCl_2$ auf Oxalate, Ameisensäure und andere organische Verbb. s. MOUREU (a. a. O.).

			WURTZ	CARIUS	SCHIFF
S	32.07	26.95	26.21	26.40	26.40
O	16	13.46			
2Cl	70.91	59.59	59.58		
$SOCl_2$	118.98	100.00			

C. SO_2Cl_2. *Sulfurylchlorid (Chlorid der Schwefelsäure).* a) *Bildung.* — 1. Ein Gemenge von Cl und SO_2 in gleichen Volumen bildet im Junisonnenlichte nach einigen Stunden Nebel und verdichtet sich in einigen Tagen größtenteils zu einer Fl., welche durch Dest. über Hg bei gewechselter Vorlage (da das zuerst Übergehende SO_2 enthält) gereinigt wird. Sonnenlicht des Septembers, Glühhitze oder Platinschwamm bewirken die Verdichtung nicht, aber ein getrocknetes Gemenge von SO_2 und Äthylen mit Cl gemengt, verdichtet sich leicht zu einem Gemenge von Ähylenchlorid und SO_2Cl_2. REGNAULT. — Durch direkte Vereinigung von Cl und SO_2 ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes durch Einleiten von SO_2 und trockenem Cl in Eisessig und Trennung des gebildeten SO_2Cl_2 von den gleichzeitig gebildeten Chloressigsäuren durch fraktionierte Dest. Es entsteht auch, wenn man im Chlorstrome gereinigte Kohle mit Cl sättigt und SO_2 darüber leitet. MELSENS (*Compt. rend.* **76**, (1873) 92). S. auch BECKURTS u. OTTO (*Ber.* **9**, (1878) 2058). Vgl. unter b, 2). — SO_2 vereinigt sich mit fl. Cl zu SO_2Cl_2. V. THOMAS u. P. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906** II, 848). — 2. Bildet sich nach WILLIAMSON und H. SCHIFF bei der Einw. von PCl_5 auf SO_3 oder konz. H_2SO_4; MICHAELIS bestreitet diese Bildungsweisen und erhielt so, oder durch Einw. von $POCl_3$ auf $SO_2(OH)Cl$ Pyrosulfurylchlorid. Nach CARIUS beim Erhitzen von $POCl_3$ oder PCl_5 mit Sulfaten, insbesondere mit $PbSO_4$; auch so erhielt MICHAELIS kein SO_2Cl_2, so daß nach ihm H_2SO_4 überhaupt die B. nicht bewirken kann. Nach CARIUS (*Ann.* **106**, (1858) 307; **122**, (1862) 73; **131**, (1864) 165) ferner bei der Einw. von PCl_5 auf Benzolsulfonsäure, überhaupt auf Abkömmlinge der Schwefelsäure, sowie bei der Einw. von Schwefelchlorid auf Sulfate. — 3. Durch Einw. von Chlorbor auf SO_3. GUSTAVSON (*Ber.* **3**, (1872) 332).

b) *Darstellung.* 1. *Aus $SO_2(OH)Cl$.* — Beim Erhitzen von $SO_2(OH)Cl$ in Glasröhren auf 170 bis 200° tritt Zersetzung ein nach: $2SO_2(OH)Cl = SO_2Cl_2 + SO_4H_2$. Der Röhreninhalt wird dann bis 110° abdestilliert, das Destillat durch nochmalige Dest. auf dem Wasserbade gereinigt und nun in einen mit Eisstücken gefüllten Scheidetrichter gebracht. Durch das Eisw. wird $SO_2(OH)Cl$ momentan zersetzt, während SO_2Cl_2 kaum angegriffen wird und als schweres Öl zu Boden sinkt. Man trocknet im Exsikkator über P_2O_5 und destilliert nochmals aus dem Wasserbade. (Ausbeute 40%.) P. BEHREND (*Ber.* 8, (1875) 1004; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 23). S. auch BECKURTS u. OTTO (a. a. O.). — Nach WOHL u. RUFF (*D. R.-P.* 129862 [1901]; *C.-B.* **1902** I, 837) erfolgt die Rk. bei Zusatz von Katalysatoren, Hg, Sn, Sb und deren Salzen, ferner von S_2Cl_2, ClJ, $CuSO_4$, $PtCl_4$, schon bei 70° und in kürzerer Zeit fast quantitativ.

2. *Aus SO_2 und Cl bei Ggw. von Campher.* — Durch Einleiten von Chlorgas in eine Mischung von Campher und SO_2. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 168). Die Wirkung des Camphers ist dabei eine katalytische, ähnlich wie die der Essigsäure bei der von MELSENS beobachteten Art der B. des SO_2Cl_2. (Vgl. oben.) Ähnlich wie Essigsäure wirkt auch Ameisensäure. Diese Substanzen wirken nicht als Lösungsmittel für SO_2, da A. und Aceton sich nicht in gleicher Weise verhalten. Diese Kontaktsubstanzen wirken auch nicht durch vorübergehende B. von Chloradditionsprodd. und Übertragung des Cl auf SO_2. — Über die Einw. von SO_2Cl_2 auf Campher bei höherer Temp. s. DUBOIS (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 776; *J. B.* **1882**, 770). — Zur technischen Darst. von SO_2Cl_2 wird in einem geschlossenen Gefäße etwas Campher in fl. SO_2 aufgelöst und dann die berechnete Menge fl. Chlor in ziemlich starkem Strahle, zweckmäßig unter Kühlung zulaufen gelassen. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 138531 (1901); *C.-B.* **1903** I, 304). — Über die Darst. von SO_2Cl_2 s. auch A. FRAENKEL (*Mitteil. Technolog. Gewerbemuseum, Wien* [2] **16**, 229; *C.-B.* **1907** I, 1011).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Fl. REGNAULT, an der Luft stark rauchend, äußerst stechend riechend. BEHREND. — Siedet bei 77° REGNAULT; 73° CARIUS; 72 bis 73° CLAUSNITZER (*Ann.* **196**, (1879) 265); 70.5° BEHREND; 69.9° OGIER (*Compt. rend.* **94**, (1882) 82); 69.95, Volum beim Sdp. (bei 0° = 1) 1.09479. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 20). Nach PAWLEWSKI (*Ber.* **30**, (1897) 765) hatte ein dreimal destilliertes Prod. Sdp. (korr. auf 760 mm) 69.1 bis 69.2°. — $D.^{20}$ 1.659, REGNAULT; $D.^{21}$ 1.661, BEHREND; $D.^{0}$ 1.70814, D. beim Sdp. 1.56025, spez. Vol. beim Sdp. 86.29, THORPE; $D.^{20}{}_{4}$ 1.66738. PAWLEWSKI. — DD. 4.665, REGNAULT; 4.751 (ber. 4.677) BEHREND. — Das spez. Lichtbrechungsvermögen für Na-Licht bei 20° = 1.44372, daraus die Molekularrefraktion = 35.92. Bei angenommenem vierwertigen Schwefel und der Konstitution

```
O \  / Cl
|  S
O /  \ Cl
```

berechnet sich aus den Atomrefraktionen 35.76 resp. 35.89. Die kritische Temp. konnte wegen eintretender Zers. nicht bestimmt werden. Über 160° tritt eine Veränderung der DD. ein; bei 316° ist sie noch 3.82. PAWLEWSKI. — SO_2Cl_2 zeigt in Benzollsg. nach der Gefriermethode normales Mol.-Gewicht. ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 318; *J. B.* **1899**, 45). S. auch CIAMICIAN (*Atti dei Linc.* [5] **10** II, 221; *C.-B.* **1902** I, 239). — Es wirkt als Lösungsmittel ionisierend. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 209). — DE. bei 20°: 8.5. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1904)

103), nach SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, (1901) 503) bei 22°: 9.15. — Spez. Wärme zwischen 15 und 63° ist 0.233, die Verdampfungswärme für 1 g SO_2Cl_2 = 524 cal. OGIER (*Compt. rend.* **94**, (1882) 82). — Die Bildungswärme aus den Elementen: $S + O_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ (fl.) + 89.500 cal. OGIER, 87.948 cal. J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, 145; *C.-B.* **1907** I, 1306). — SO_2Cl_2 nimmt das 0.136fache seines Gewichtes oder 71fache seines Volumens Cl auf. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 168).

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Beim Hindurchleiten von SO_2Cl_2 durch eine schwach glühende Röhre tritt Zerfall in SO_2 und Cl ein. Dasselbe erfolgt auch bei der DD.-Bestimmung. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **16**, (1883) 602).

2. *Gegen Wasser, H_2SO_4, PCl_5.* — Zersetzt sich mit W. unter starker Wärmeentw. in HCl und H_2SO_4. REGNAULT. Über die Rk. zwischen SO_2Cl_2 und H_2O s. auch CARRARA u. ZOPPELLARI (*Gazz. chim. ital.* **24** I, 364; *J. B.* **1894**, 288, 412). (Vgl. S. 200 bei Sulfurylchloridhydrat. Läßt sich über gebranntem Kalk oder Baryt ohne Zers. destillieren. REGNAULT. Wenig W. bildet $SO_2(OH)Cl$ und HCl, konz. H_2SO_4 nur erstere Verb. nach: $SO_2Cl_2 + H_2SO_4 = 2SO_2(OH)Cl$. — PCl_5 bewirkt allmähliche Zers. in $SOCl_2$, $POCl_3$ und Chlor. MICHAELIS.

3. *Gegen S und S-Verbindungen.* — SO_2Cl_2 und S reagieren unter B. von S_2Cl_2 erst bei 200°. Bei Ggw. von $AlCl_3$ tritt die Rk. schon bei gewöhnlicher Temp. ein. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1749). — Bei der Rk. zwischen SO_2Cl_2, S und $AlCl_3$ wurde ein Zwischenprod. von der Zus. $AlCl_3,SCl_4$ isoliert. Farblose Nadeln, verlieren von 25° ab Cl, von 65° ab S, und es hinterbleibt schließlich $AlCl_3$. RUFF u. PLATO. — Die beschleunigende Wirkung des $AlCl_3$ wird verursacht durch die stattfindende Rk.: $AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3,SO_2 + Cl_2$. Das Cl greift den S leicht an, während andererseits $AlCl_3$ wieder regeneriert wird nach: $AlCl_3,SO_2 \rightleftarrows AlCl_3 + SO_2$. (Dissoziationskatalyse.) RUFF (*Ber.* **35**, (1902) 4453). S. auch ROHLAND (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1173); RUFF (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1225). — Die Einw. von H_2S erfolgt nach: $SO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + SO_2 + S$ und $SO_2Cl_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2Cl_2 + S$. BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 467).

4. *Gegen N-Verbindungen.* — Ammoniakgas zersetzt in NH_4Cl und Sulfamid. REGNAULT. — Bei der Einw. von Ammoniumcarbamat auf $SO_2(OH)Cl$, SO_2Cl_2, $S_2O_5Cl_2$ konnten Amide des Schwefels nicht erhalten werden; man erhält vielmehr $NH(SO_2ONH_4)_2$. MENTE (*Am. Chem. J.* **10**, 332; *J. B.* **1888**, 514). Vgl. Bd. I, 1, S. 681. — Über die Einwirkung von NH_3 auf SO_2Cl_2 s. auch HANTZSCH u. STUER (*Ber.* **38**, (1905) 1022); STUER (*Ber.* **38**, (1905) 2326). — Die Einw. auf KNO_3 erfolgt nach: $SO_2Cl_2 + 2KNO_3 = N_2O_4 + Cl_2 + K_2SO_4$. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **49**, 222; *J. B.* **1886**, 341).

5. *Gegen J, HBr, HJ.* — SO_2Cl_2 und J reagieren in Ggw. von $AlCl_3$ nach: $SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl + SO_2$ und $3SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl_3 + 3SO_2$. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1749). — Bei der Einw. von HBr erfolgt Zers. unter B. von SO_2, HCl und Br. Ähnlich reagiert HJ, nur wird hierbei auch ein Teil des SO_2 zu S reduziert. BESSON.

6. *Verschiedenes.* — Mit gelbem P tritt selbst beim Erwärmen nur schwache Rk. ein, auf roten P wirkt SO_2Cl_2 außerordentlich lebhaft, unter B. von SO_2 und PCl_3; ebenso wird As und Sb schon in der Kälte lebhaft unter Entw. von SO_2 in $AsCl_3$ bzw. $SbCl_3$ übergeführt. Auf Sn wirkt es dagegen nur schwierig und unvollständig unter B. von $SnCl_4$. Auch auf Na

wirkt es nur schwach. Kohle und S (vgl. jedoch unter 3)) werden gar nicht angegriffen. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, 1736; *J. B.* **1882**, 234). Bei der Einw. in absolut ätherischer Lsg. auf Zinkstaub in der Kälte entstehen $ZnCl_2$ und $ZnSO_2$ (Zinksulfoxylat) nach: $SO_2Cl_2 + 2Zn = ZnCl_2 + ZnSO_2$. FROMM u. DE SEIXAS PALMA (*Ber.* **39**, (1906) 3317). — Bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf PbO_2 und HgO zerfällt SO_2Cl_2 in seine Komponenten. Auf diese leichte Spaltung ist auch die chlorierende Wirkung des SO_2Cl_2 zurückzuführen. SPELTA (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 262; *C.-B.* **1904** II, 88). — Auf $AgNO_3$ ist SO_2Cl_2 ohne Einw. THORPE (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 297). — Über die Einw. auf $SeOCl_2$ vgl. bei Schwefelselenoxytetrachlorid. — Auf organische Säuren wirkt es ähnlich wie PCl_5 oder $POCl_3$, indem es den Austausch der Hydroxylgruppe gegen Cl herbeizuführen vermag. HEUMANN u. KÖCHLIN. — Bei der Einw. auf Äthylalkohol entsteht Äthylschwefelsäurechlorid, $SO_2(OC_2H_5)Cl$. Vgl. RICHTER (*Organische Chemie* **1**, 1903) 165).

e) *Anwendung.* — SO_2Cl_2 soll nach WOHL (*D. R.-P.* 146796 (1902); *C.-B.* **1903** II, 1299; *D. R.-P.* 160102 (1902), 162394 (1903); *C.-B.* **1905** II, 367, 727) zum Chlorieren organischer Substanzen, wie Essigsäure, Toluol verwendet werden.

f) *Hydrat*, $SO_2Cl_2,15H_2O$ (?). — Beim Eingießen von SO_2Cl_2 in eiskaltes W. bildet sich augenblicklich ein schön kristallisiertes Hydrat. Dasselbe hat ein campherähnliches Aussehen, ist in W. von 0^0 wl. und darin stundenlang beständig. Beim Erwärmen des W. scheint Spaltung des Hydrats in W. und SO_2Cl_2 einzutreten. Die Kristalle schmelzen ungefähr bei Zimmertemp.; sie können selbst bei Ggw. von $NaHCO_3$ erhalten werden. Die noch nicht endgültig festgestellte Zus. ist vielleicht $SO_2Cl_2, 15H_2O$. BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **34**, (1901) 736). — S. auch CARRARA (*Gazz. chim. ital.* **31**, I, 450; *C.-B.* **1901** II, 331).

			CARIUS
S	32.07	23.76	23.62
2O	32	23.71	
2Cl	70.91	52.53	52.93
SO_2Cl_2	134.98	100.00	

D. $S_2O_3Cl_4$. — $SO_2.Cl.OSCl_3$. *Schwefeloxytetrachlorid. Chlorunterschwefelsäure von* MILLON. — Früher von MILLON (*Compt. rend.* **6**, 207; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 57) und MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 507) als *kristallisierter Chlorschwefel* beschrieben. *Schwefels. Zweifach-Chlorschwefel* der 5. Aufl. dieses Handb. — a) *Bildung.* — Bei der Einw. von nicht völlig getrocknetem Cl im großen Überschuß auf S oder Chlorschwefel, daher auch gelegentlich bei der Darst. von Chlorschwefel. (Vgl. S. 189.) MILLON. CARIUS. Tropft man S_2Cl_2 in eine mit feuchtem Cl gefüllte Flasche, so bedecken sich die Wandungen mit farblosen Kristallen dieser Verb. — Nach A. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER (*Ber.* **6**, (1873) 996) entsteht die Verb. durch Einw. von SCl_4 auf $SO_2(OH)Cl$.

b) *Darstellung.* — Man bringt in ein 4 bis 5 Liter fassendes, mit feuchtem Cl gefülltes Gefäß 20 bis 30 g mit Cl gesättigten Chlorschwefel, dann 2 bis 3 g W., schüttelt, läßt 5 Stunden in einer Kältemischung stehen, leitet nochmals feuchtes Cl ein, kühlt wieder und wiederholt diese Operationen, bis der Chlorschwefel zur Kristallmasse geworden ist. Um diese Kristalle, denen Chlorschwefel und etwas H_2SO_4 anhaftet, zu reinigen, leitet man 10 bis 12 Stunden einen trockenen Chlorstrom ein und erhitzt dabei die Kristalle, bis sie in den oberen Teil des Gefäßes sublimieren. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, (1849) 327; *Ann.* **76**, (1850) 235; *J. B.* **1850**, 275). — Man mischt 1 Mol. S_2Cl_2 mit 2 Mol. $SO_2(OH)Cl$ und leitet in die auf -13^0 bis

—18° gekühlte Mischung trockenes Chlorgas ein, bis die Masse vollständig fest ist, entfernt dann die Kältemischung und leitet noch Cl ein, bis die Masse fast weiß ist. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER.

c) *Eigenschaften.* — Feine Nadeln oder breite rhomboidale Blätter. MILLON. Weiße, kristallinische Masse von sehr reizendem, die Schleimhäute angreifendem Geruch. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER. Zersetzt sich in Berührung mit W., verd. Säuren oder A. mit größter Heftigkeit. Im trocknen zugeschmolzenen Glasrohr 2 bis 3 Monate aufbewahrt, werden die Kristalle weich, teigig und zerfließen endlich zur farblosen oder schwach gelben, leicht beweglichen Fl., welche bei —18° nicht wieder fest wird. Diese mit den Kristallen „isomere" Fl. (vgl. jedoch unten) sinkt in W., verd. Säuren oder A. unter und zersetzt sich mit ihnen ruhig unter B. von SO_2, H_2SO_4 und HCl. MILLON. S. auch CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 269). Dieselben Prodd. und, falls Chlorschwefel anhängt, etwas S und $H_2S_2O_3$ werden bei der Zers. der Kristalle mit W. gebildet. — Die Kristalle lösen sich in erwärmtem S_2Cl_2, dasselbe dunkler färbend. CARIUS. — Zerfällt mit k. W. unter B. von H_2SO_4, SO_2, S und HCl, schmilzt bei 57° unter Entw. von Cl und SO_2. — Bei längerem Aufbewahren verwandelt sich die Verb. in eine schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit. MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER. Diese besteht nach MICHAELIS u. MATHIAS (*Ber.* 6, (1873) 1452) aus einem Gemenge von gleichen Mol. $SOCl_2$ und SO_2Cl_2.

			MILLON		MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER	
2S	64.1	25.24	27.05	26.13	25.53	25.38
3O	48	18.91				
4Cl	141.8	55.85	54.06	55.02		55.37
$S_2O_3Cl_4$	253.9	100.00				

E. $S_2O_5Cl_2$. — $ClSO_2.O.SO_2.Cl$. *Pyrosulfurylchlorid.* a) *Bildung.* — Aus SO_3: 1. bei der Einw. von S_2Cl_2, H. ROSE; 2. beim Erhitzen mit NaCl, ROSENSTIEHL; 3. mit CCl_4, SCHÜTZENBERGER, ARMSTRONG, C_2Cl_6, ARMSTRONG, PRUDHOMME, mit $CHCl_3$, ARMSTRONG. Die Rkk. verlaufen nach: 1. $5SO_3 + S_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2$. — 2. $2NaCl + 4SO_3 = S_2O_5Cl_2 + Na_2S_2O_7$. — 3. $CCl_4 + 2SO_3 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$; bei Anwendung von C_2Cl_6 treten Phosgen, SO_2, ARMSTRONG, $CCl_3.COCl$, Pyrosulfurylchlorid und wenig SO_2, PRUDHOMME; bei Chloroform, CO, $SO_2(OH)Cl$ und andere Prodd. auf. ARMSTRONG. S. auch H. ERDMANN (*Ber.* **26**, (1893) 1990). — 4. Es entsteht ferner bei der Einw. von PCl_5 auf 2 Mol. SO_3 oder auf 2 Mol. $SO_2(OH)Cl$ oder neben der zunächst gebildeten $SO_2(OH)Cl$, auf 1 Mol. konz. H_2SO_4. — 5. Beim Erhitzen von 2 Mol. $POCl_3$ mit 6 Mol. SO_3 auf 160°, wobei P_2O_5 zurückbleibt. MICHAELIS. — 6. Durch Einw. von $SiCl_4$ auf SO_3. GUSTAVSON (*Ber.* **5**, (1872) 332). — 7. Durch Erhitzen von $SO_2(OH)Cl$ mit überschüssigem P_2O_5 am Rückflußkühler werden 93% an rohem Pyrosulfurylchlorid erhalten. BILLITZ u. HEUMANN (*Ber.* **16**, (1883) 483); KONOWALOFF (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1146); OGIER (*Compt. rend.* **96**, (1883) 158). — 8. Durch Einw. von NaCl auf $NaHSO_4$ oder $FeSO_4$. DITTE (*Compt. rend.* **131**, (1900) 143). — 9. Bei der Einw. von 3 Mol. $SOCl_2$ auf 2 Mol. H_2SO_4. MOUREU (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 767). — Durch fraktionierte Dest. bei 1.5 cm Druck und Behandlung mit PCl_5 können die hauptsächlichsten Verunreinigungen, nämlich SO_3 und $SO_2(OH)Cl$, in $S_2O_5Cl_2$ umgewandelt werden. BESSON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 401). — 10. Bei der Einw. von CCl_4 auf K_2SO_4 und $BaSO_4$ bei Rotglut bilden sich die Metallchloride unter B. von CO_2, $COCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$. QUANTIN (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1074).

b) *Darstellung.* — 1. Man trägt in 2 Mol. völlig wasserfreies SO_3 1 Mol. PCl_5 ein, beschleunigt die in der Kälte langsam verlaufende Einw. durch schwaches Erwärmen und fraktioniert, um vom $POCl_3$ zu trennen. Michaelis. — 2. Man bringt frisch geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz in eine Retorte, welche SO_3 enthält, destilliert bis zum völligen Schmelzen des Rückstandes und rektifiziert über Kochsalz. Rosenstiehl. — 3. Man leitet in S_2Cl_2, welches mit Hilfe einer Kältemischung abgekühlt ist, den Dampf von SO_3, welcher reichlich absorbiert wird, erwärmt allmählich, wobei anfangs viel SO_2 entweicht, hierauf je nach den angewandten Mengen entweder S_2Cl_2 oder SO_3 übergeht, dann unter und bei 145° $S_2O_5Cl_2$ folgt. Es wird durch Rektifizieren gereinigt. Oder man fügt zu 20 bis 30 Vol. rauchender H_2SO_4 1 Vol. möglichst mit Cl gesättigten Chlorschwefel und destilliert das dunkelbraune Gemisch samt der aufschwimmenden helleren Schicht. H. Rose. — 4. Durch Erhitzen von $SO_2(OH)Cl$ mit überschüssigem P_2O_5. Vgl. bei Bildung 7).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, dickflüssige, leicht bewegliche, Armstrong, stark lichtbrechende Fl. Raucht an der Luft, doch weniger als SO_3, riecht flüchtigen Chloriden ähnlich, durchaus nicht nach SO_2. Rose. Rosenstiehl. — $D.^{20}$ 1.818, H. Rose; $D.^{18}$ 1.819, Michaelis; 1.762, Rosenstiehl; $D.^{0}$ 1.85846, $D.^{139.59}$ 1.60610, Thorpe (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 19); $D.^{0}$ 1.872, Konowaloff (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1284, **96**, (1883) 1059, 1146; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, (1884) 341; *J. B.* **1884**, 346). — Sdp. 145° H. Rose, 146° (korr.) Michaelis, 145° bis 150° Rosenstiehl, 141° bis 145° Armstrong, 130° Schützenberger, 139.59° Thorpe, 153° bei 752 mm Konowaloff. Nach Ogier (*Compt. rend.* **94**, (1882) 217, **96**, (1883) 66) Sdp. 140.5°, was Konowaloff auf eine Verunreinigung durch $SO_2(OH)Cl$ zurückführt. Schon ein Zusatz 0.8% W. zum $S_2O_5Cl_2$ genügt, um die B. von 10% $SO_2(OH)Cl$ zu verursachen. Das bei 153° sd. Prod. erhält man durch wiederholte fraktionierte Dest. und Entfernung der niedriger siedenden Bestandteile. Konowaloff. Sdp. 145° bis 147°. Billitz u. Heumann. Nach Besson zeigte das gereinigte Prod. bei 765 mm Druck Sdp. 142 bis 143°. — DD. 4.329 bis 4.586 H. Rose, 3.76 Rosenstiehl, bei 202° 5.66 (Ber. für 2 Vol. 14.89, für 4 Vol. 7.44, für 6 Vol. 4.96). DD. 7.3 (ber. 7.43), Konowaloff; 3.73 bis 3.74 Ogier, was Konowaloff (vgl. oben) auf eine Verunreinigung durch $SO_2(OH)Cl$ zurückführt. Bei der DD.-Bestimmung zeigte sich, daß das Mol. allmählich zerfällt. DD. bei 442° 2.58, 2.55. Heumann u. Köchlin (*Ber.* **16**, (1883) 479, 1625). Auch durch wiederholte Dest. über P_2O_5 gelang es ihnen nicht, den Sdp. über 147° zu erhöhen. Die von ihnen beobachteten Sdp. und DD. führten sie (gegenüber Konowaloff) darauf zurück, daß ihr Prod. frei von H_2SO_4 war. — Vol. beim Sdp. (bei 0° = 1) 1.15713, spezif. Vol. beim Sdp.: 133.55. Thorpe. — Das gereinigte Prod. erstarrt in der Kälte zu einer weißen Kristallmasse, die bei —39° schmilzt. Besson. — Bildungswärme des fl. $S_2O_5Cl_2$ aus den Elementen: +159400 cal. Verdampfungswärme von 1 Mol.: 13160 cal. Die Verb. kann sich nicht durch direkte Einw. von SO_3 auf SO_2Cl_2 bilden. Bei der Rk.: $S_2O_5Cl_2 + H_2O = SO_2(OH)Cl$ (fl.) beträgt die Wärmetönung ungefähr +27000 cal. Ogier (*Compt. rend.* **94**, (1882) 82, **96**, (1883) 646). Die Zersetzungswärme von 1 g $S_2O_5Cl_2$ durch KOH-Lsg. ist 896.2 cal. Daraus berechnet sich die Bildungswärme von $S_2O_5Cl_2$ zu 188200 cal., die Verdampfungswärme zu 68 cal. bei 23.25°. Spezif. Wärme ist 0.249 zwischen 18° und 80°, 0.254 zwischen 21° und 152°, Konowaloff (*Ber.* **16**, (1883) 2629), 0.258 zwischen 15° und 130°, Ogier.

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Der Dampf zersetzt sich noch nicht bei 217°, je stärker aber die Röhre glüht, durch welche er geleitet wird, ein desto größerer Teil zerfällt in Cl, SO_2 und SO_3, so daß der übergegangenen unzersetzt gebliebenen Verb. eine immer größere Menge SO_3 beigemischt ist. H. ROSE. Ein Teil des SO_3 vereinigt sich mit dem übergegangenen $S_2O_5Cl_2$ zu einer unter 100° sd. Fl., welche im trockenen Kohlendioxydstrom in ihre Bestandteile zerfällt. ARMSTRONG. Schon bei 200° tritt fast vollständige Zersetzung ein. Nicht aber Zersetzung in SO_2Cl_2 und SO_3, wie LIEBEN (*Rep. Chim. pure* 4, 90) nach ROSENSTIEHLS Dampfdichtebestimmung vermutete. ROSENSTIEHL. (Vgl. unter c) bei DD.)

2. *Gegen Wasser.* — Sinkt in W. in Öltropfen nieder und zersetzt sich damit langsam und ohne Geräusch im Laufe mehrerer Stunden in H_2SO_4 und HCl. H. ROSE. ARMSTRONG. MICHAELIS. Nach SCHÜTZENBERGER u. ROSENSTIEHL zersetzt W. sehr lebhaft unter Zischen. — W. zersetzt es bei gewöhnlicher Temp. langsam, energisch bei höherer Temp. KONOWALOFF. — Beim Erwärmen von 40 g $S_2O_5Cl_2$ mit 3 g W. bestand das zwischen 154° und 158° Übergehende aus reiner $SO_2(OH)Cl$. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch schon durch feuchte Luft. Das nur einen Tag im offenen Gefäß gestandene $S_2O_5Cl_2$ zeigt daher die Eigenschaften der $SO_2(OH)Cl$. BILLITZ u. HEUMANN. Dadurch erklären sich auch die verschiedenen DD. KONOWALOFF. (Vgl. unter c).)

3. *Gegen HBr, HJ, H_2S.* — Mit HBr bildet die Verb. SO_3, SO_2, HCl, Br, $SO_2(OH)Cl$, letzteres geht weiter in H_2SO_4 über. In gleicher Weise wirkt HJ, nur bildet sich auch H_2S und S. — H_2S bildet in der Kälte S, HCl, SO_3, SO_2, in der Wärme auch S_2Cl_2 und $SO_2(OH)Cl$. BESSON.

4. *Gegen PCl_5.* — Zerfällt mit PCl_5 in SO_2, Cl und $POCl_3$. ARMSTRONG. MICHAELIS. S. auch GEUTHER (*Ber.* 5, (1872) 925).

5. *Gegen Sb, S, P, Cu, Fe, Zn.* — Auf gepulvertes Sb wirkt $S_2O_5Cl_2$ lebhaft ein unter B. von SO_2, SO_3, $SbCl_3$ und eines Sulfates des Sb; beim Erhitzen mit Schwefelblumen destilliert S_2Cl_2; mit rotem P entsteht PCl_3. Auf Cu, Fe, Zn reagiert es unter Entw. von SO_2 chlorierend. HEUMANN u. KÖCHLIN.

6. *Sonstiges.* — Durch ein schmelzendes Gemenge von $NaHSO_4$ und NaCl wird Au lebhaft angegriffen, wahrscheinlich weil B. von $S_2O_5Cl_2$ und $AuCl_3$ erfolgt. DITTE. — $S_2O_5Cl_2$ bildet mit NaCl unter starker Wärmeentw. eine feste, durchscheinende, nicht mehr rauchende Masse, aus welcher bei der Dest. ein Teil unzersetztes $S_2O_5Cl_2$ mit Cl gemengt entweicht, während sich der andere mit dem NaCl in Cl, SO_2 und $Na_2S_2O_7$ zersetzt. H. ROSE. — Über die Einw. auf $SeCl_4$ s. CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 623). (Vgl. bei Schwefelselenoxytetrachlorid.) — Absorbiert NH_3 unter Erhitzung und wird zur weißen trockenen Masse, deren Lsg. in W. gleiche Mol. NH_4Cl und wasserfreies $(NH_4)_2SO_4$ enthält. H. ROSE. Über die Einw. auf Ammoniumcarbamat s. MENTE. (Vgl. S. 199 bei SO_2Cl_2.) — Entwickelt aus Manganaten Cl, aus Chromaten Chromylchlorid, bildet mit Natriumacetat Acetylchlorid und verkohlt organische Stoffe. ROSENSTIEHL. — Mit aromatischen Sulfosäuren liefert überschüssiges $S_2O_5Cl_2$ Disulfochloride. HEUMANN u. KÖCHLIN. — $S_2O_5Cl_2$ absorbiert Cl unter B. einer grüngelben, nach Cl riechenden Fl., welche bei 25° das Cl unter Schäumen verliert. Es mischt sich mit SO_3, welch letzteres beim Destillieren zuerst übergeht. H. ROSE.

			H. Rose	Rosenstiehl	Armstrong a	Armstrong b
2S	64.1	29.81	30.35	29.80	29.5	28.8
2Cl	70.9	32.98	31.50	33.27	32.8	32.4
5O	80	37.21				
$S_2O_5Cl_2$	215.0	100.00				

a) aus CCl_4, b) aus $CHCl_3$ Armstrong.

F. $Cl_2O,4SO_3$. *Sog. Schwefelsaure unterchlorige Säure.* — Leitet man zu 5 bis 6 g SO_3 Unterchlorigsäuregas, so erwärmt sich das SO_3 und zerfließt zur dunkelroten Fl., welche beim Erkalten zu roten, dem CrO_3 ähnlichen Nadeln erstarrt. Sie schmelzen bei 55°, verpuffen beim Erhitzen, zerfallen mit W. in HOCl und H_2SO_4 und oxydieren organische Verbb. unter Erglühen. Jod entwickelt Cl und bildet HJO_3. Schützenberger (*Compt. rend.* **53**, 538; *J. B.* **1861**, 142).

G. $SCl_6,30SO_3$(?). — Läßt man von Chlorschwefel, welcher mit Chlorgas möglichst gesättigt ist, den Dampf von SO_3 absorbieren, bis sich endlich ein Teil des SO_3 in Kristallen ausscheidet, so erstarrt auch die fl. Masse beim Aufbewahren völlig zu glänzenden Kristallen, welche sich jahrelang, auch bei Sommerwärme, unverändert halten. Sie rauchen an der Luft, explodieren auf W. geworfen und bilden dabei H_2SO_4 und HCl. Sie enthalten 36.23 % S, 7.56 % Cl und sind nach Rose SCl_6, $30SO_3$, eine Verb. des „höchsten Schwefelchlorids" mit SO_3. H. Rose (*Pogg.* **85**, 510; *Ann.* **84**, 235; *J. B.* **1852**, 350). — Vielleicht Sulfurylchlorid mit Schwefeltrioxyd. Ritter u. Kraut, 6. Aufl. des Handbuches, Bd. I, 2, S. 410. S. auch F. Clausnizer (*Ann.* **196**, (1879) 266),

CHLOR, SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Ältere Literatur: Williamson (*Proc. Roy. Soc.* **7**, 11; *Ann.* **92**, 242; *J. B.* **1854**, 307; *Chem. Soc. Quart. J.* **10**, 97; *J. prakt. Chem.* **73**, 73; *J. B.* **1857**, 440). Baumstark (*Ann.* **140**, 75; *J. B.* **1866**, 283). Williams (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 304; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 228). Michaelis (*Jenaische Z.* **6**, (1871) 79; *Z. Chem.* [2] **6**, 460).

$SO_2(OH)Cl$. *Chlorsulfonsäure, Sulfurylhydroxylchlorid.* a) *Bildung.* — 1. Aus Cl und etwas feuchtem Schwefeldioxyd bei Rotglut und Ggw. von Platin. Railton. — 2. Bei der Einw. von HCl auf SO_3. Williamson. — 3. Aus konz. H_2SO_4 bei der Einw. von PCl_3, PCl_5 oder $POCl_3$, Williamson, Williams, Michaelis, auch von Cl oder Chlorschwefel. Williamson. — 4. Aus SO_2Cl_2 durch feuchte Luft (*Odlings Handb.* **1**, 171), durch wenig W. oder durch konz. H_2SO_4. Michaelis. — S. auch Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 767); M. Müller (*Ber.* **6**, (1873) 227). — 5. Durch Einleiten von HCl in rauchende Schwefelsäure. Beckurts u. Otto (*Ber.* **11**, (1878) 2058) und Claesson (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 231). S. auch Behrend (*Ber.* **8**, (1875) 1004). — 6. Durch Einw. von W. auf $S_2O_5Cl_2$. Billitz u. Heumann (*Ber.* **14**, (1883) 483). S. auch Ogier (*Compt. rend.* **96**, (1883) 646).

b) *Darstellung.* — Man trägt PCl_5 allmählich in rauchende Schwefelsäure ein, bis unter starker Wärmeentw. und Auftreten von HCl-Gas die Säure sich in zwei Schichten teilt. Beträgt die obere ²/₃ des Ganzen, so destilliert man, wobei viel HCl entweicht, bei 140 bis 160° das Meiste übergeht und Phosphorsäure zurückbleibt. Das Destillat ist nicht von konstantem Sdp. und nicht frei von PCl_5 zu erhalten, welches sich reichlicher in den gegen 155° siedenden Anteilen, als in den leichter flüchtigen findet. Baumstark. 1 Mol. PCl_5 mit etwas mehr als 3 Mol. H_2SO_4 liefert die größte Ausbeute; wendet man viel überschüssige H_2SO_4 an, so bildet sich fast nur SO_3 und rauchende Schwefelsäure. Williams. Auch Michaelis wendet 3 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. PCl_5 an, da bei gleichen Mol. ein Gemenge von $SO_2(OH)Cl$ mit Pyrosulfurylchlorid erhalten wird, oder er erwärmt 1 Mol. H_2SO_4 mit 2 Mol. PCl_5, oder 3 Mol. H_2SO_4 mit 2 Mol. PCl_3. — Dewar u. Cranston (*Chem. N.* **22**, (1870) 174; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 131) sättigen sehr konz. rauchende Schwefelsäure bei 120° mit HCl-Gas. S. auch Michaelis u. Schifferdecker (*Ber.* **6**, (1873) 996).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, nach BAUMSTARK schwach gelbe Fl. von stechendem Geruch, welche etwas an der Luft raucht und auf die Haut gebracht stark ätzend wirkt. BAUMSTARK. $D.^{18}$ 1776 MICHAELIS; $D.^{0}$ 1.78474, $D.^{155.3}$ 1.54874, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 20); $D.^{25}$ 1.7875, WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 371). — Sdp. gegen 145° WILLIAMSON, bei 158.4° (korr.) MICHAELIS; zwischen 150 und 151° unter 726 mm Barometerstand; eine Verminderung des Druckes um 20.6 mm erniedrigt den Sdp. im Mittel um 1°. CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 265). Sdp. 153°, BEHREND vgl. CLAUSNIZER (a. a. O.). $Sdp._{21\ bis\ 22} = 78°$. WALDEN. Sdp. 155.3°, Vol. beim Sdp. (bei 0° = 1) 1.15238, spez. Vol. beim Sdp. 75.05. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 20). Sdp. 150.7° bis 152.7°, BECKURTS u. OTTO. Zerfällt beim Sieden teilweise in HCl und SO_3. WILLIAMSON. Bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler tritt Zersetzung in H_2SO_4, SO_2 und Cl ein. CLAUSNIZER. — DD. 4.09 bis 4.12 BAUMSTARK (ber. 4.026); bei 216°, also 71° über dem Sdp.: 2.27. WILLIAMS. Nach HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **16**, (1883) 602) ergab die DD.-Bestimmung im Anilindampf 2.39, 2.42, im Schwefeldampf bei 442° 2.09 (ber. 4.04); es erfolgt Zers. nach: $2SO_3HCl = SO_3 + H_2O + SO_2 + Cl_2$. — DD. bei 180° und 216° (nach MEYER bestimmt) betrug 2.46, 2.35, 2.45, 2.36, 2.38, FORCRAND. Vgl. OGIER (*Compt. rend.* **96**, 646; *J. B.* **1883**, 158). Nach WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 371) hat die mehrfach destillierte Verb. die spez. Leitfähigkeit $\lambda = 0.172$ resp. 0.160×10^{-3}. Salze lösen sich darin ziemlich leicht unter besonderer Färbung auf. Eine Lsg. von KBr in $SO_2(OH)Cl$ zeigt eine deutliche Vergrößerung der Leitfähigkeit. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung ab. — Bildungswärme: SO_3 (fest) + HCl (Gas) = SO_3HCl (fl.) — — + 14.400 cal. (Direkt gemessen im Kalorimeter + 14300 cal.) Die spez. Wärme zwischen +15° und 18° ist 0.282 cal., die Verdampfungswärme für 116.5 g ist −12800 cal. OGIER.

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Wasser.* — Jeder Tropfen in k. W. fallend, erzeugt explosionsartiges Geräusch wie wasserfreie H_2SO_4 und zersetzt sich sofort in HCl und H_2SO_4. MICHAELIS. WILLIAMSON.

2. *Gegen S und S-Verbindungen.* — Wirkt auf Schwefelblumen bei gewöhnlicher Temp. nicht ein, beim Erwärmen erfolgt lebhafte Rk. unter B. von SO_2, HCl, S_2Cl_2 und H_2SO_4. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, (1882) 416). — H_2S wird durch $SO_2(OH)Cl$ schon in der Kälte unter Abscheidung von S unter Entw. von HCl zersetzt; bei der Dest. geht S_2Cl_2 und H_2SO_4 über. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 371). — Konz. H_2SO_4 zersetzt zu HCl und rauchender Schwefelsäure. WILLIAMS. — Mischt sich nicht mit CS_2, bei 100° vereinigen sich beide Schichten unter Abscheidung von S; beim Öffnen des Rohrs entweichen HCl, SO_2 und COS. Die Rk. erfolgt nach: $CS_2 + SO_2(OH)Cl = HCl + SO_2 + COS + S$. DEWAR u. CRANSTON. Über die Einw. von CS_2 s. auch BILLITZ u. HEUMANN (*Ber.* **16**, (1883) 482), KONOWALOFF (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1146).

3. *Verschiedenes.* — Auf P, As, Sb, Sn wirkt die Verb. direkt chlorierend. HEUMANN u. KÖCHLIN. Über die Einw. auf P_2O_5 s. BILLITZ u. HEUMANN (a. a. O.), KONOWALOFF (a. a. O.). — PCl_5 bildet mit 2 Mol. $SO_2(OH)Cl$ Pyrosulfurylchlorid, HCl und $POCl_3$ nach: $2SO_2(OH)Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 2HCl + POCl_3$; mit gleichen Mol. $SO_2(OH)Cl$ entstehen Cl, SO_2, HCl und $POCl_3$. MICHAELIS. — Löst NaCl beim Erwärmen unter Entw. von HCl und B. von Natriumchlorosulfat, $Na.O.SO_2.Cl$. Entwickelt aus Salpeter farblosen Dampf, welcher

wie Königswasser riecht und mit W. HNO_3 und HCl bildet und wohl NO_2Cl ist. (Vgl. S. 183.) WILLIAMSON. — Bei der Einw. auf Nitrate entsteht zuerst Cl, beim Erwärmen Dämpfe von Untersalpetersäure. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 222). — Über die Einw. von Ammoniumcarbamat auf $SO_2(OH)Cl$ vgl. S. 199 bei SO_2Cl_2. — Beim Schmelzen mit K_2SO_4 erfolgt die Rk.: $K_2SO_4 + SO_2(OH)Cl = K_2S_2O_7 + HCl$. H. SCHIFF (*Ann.* **126**, 167; *J. B.* **1863**, 119). — Auf $AgNO_3$ wirkt $SO_2(OH)Cl$ heftig ein. Es entstehen dabei AgCl und $Cl.SO_2.O.NO$. THORPE (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 297). (Vgl. S. 210.) Über die Einw. auf SeO_2, $SeCl_4$ und $SeOCl_2$ s. CLAUSNIZER (a. a. O.). (Vgl. bei Schwefelselenoxytetrachlorid.) — Bei der Einw. von $SO_2(OH)Cl$ auf $TiCl_4$ entsteht $TiCl_4,SO_3$ (vgl. Bd. III, 1, S. 67). — Einw. von $SO_2(OH)Cl$ auf $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ vgl. bei diesen.

4. *Gegen organische Verbindungen.* — Bildet mit 1 Mol. Alkohol HCl und teerartige Prodd., mit 2 Mol. Alkohol Äthylschwefelsäure und Schwefelsäureäthyläther. Über die Einw. auf Alkohol s. auch CLAESSON (a. a. O.). Die Verb. bildet mit Essigsäure HCl, Glycolschwefligsäure und Methylendisulfosäure, BAUMSTARK, mit Chloroform HCl und die Zersetzungsprodd. der Trichlormethylsulfosäure, nämlich Chlorkohlenoxyd, HCl und SO_2. DEWAR u. CRANSTON. Verwandelt organische Säuren meist unter B. von HCl in Sulfosäuren, zuweilen wird dabei auch ein Wasserrest ausgeschieden. ARMSTRONG (*Ber.* 4, (1871) 356).

e) *Konstitution.* — Die Konstitution der Verb. suchte M. MÜLLER (*Ber.* **6**, (1873) 227) durch Darst. der Salze und Äther festzustellen. Mit C_2H_4 verbindet sich $SO_2(OH)Cl$ unter starker Wärmeentw. zu $SO_3ClC_2H_5$, eine farblose, leicht bewegliche, an feuchter Luft stark rauchende Fl. Diese Verb. liefert bei der Zers. keine Äthylschwefelsäure. Der Chlor-Sulfonsäure wird daher die Konstitution Cl-S-O-O-OH zugeschrieben. Die Salze dieser einbasischen Säure sind sehr unbeständig und zerfallen mit W. in HCl und saures Sulfat. S. auch PURGOLD (*Ber.* **6**, (1873) 502). — Die Konstitutionsformel Cl-S-O-O-OH ist unwahrscheinlich. Die Verb. muß der H_2SO_4 analog konstituiert sein, $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>S^{VI}\!\!<\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$. ROSCOE-SCHORLEMMER (*Ausführliches Lehrbuch* **1**, (1895) 407).

f) *Anwendung.* — Nach E. JACOBSEN (*Dingl.* **236**, (1880) 67) soll Chlorsulfonsäure zur Darst. von Sulfosäuren des Rosanilins, Alizarins und Purpurins verwendet werden.

			BAUMSTARK 150 bis 152°	BAUMSTARK 152 bis 154°	CLAUSNIZER	OGIER	Oder:			WILLIAMSON	WILLIAMS.
S	32	27.52	26.6	26.3	27.62	27.9	SO_3	80	68.71	69.40	69.20
H	1	0.86					HCl	36.5	31.29	30.61	30.72
Cl	35.5	30.43	29.8	30.0	30.57	29.9					
3O	48	41.19									
$SO_2(OH)Cl$	116.5	100.00						116.5	100.00	100.01	99.92

CHLOR, SCHWEFEL UND STICKSTOFF.

Ältere Literatur:

SOUBEIRAN. *Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 71; *Ann.* 28, (1838) 59; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 449; *Berzel. J. B.* **18**, 175.

FORDOS u. GÉLIS. *Compt. rend.* **31**, 702; *Ann.* **78**, 71; *J. B.* **1850**, 281. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 385 u. 389; *Ann.* **80**, 258 u. 260; *J. B.* **1851**, 314 u. 324.

MICHAELIS. *Jenaische Z.* **6**, 79; *Z. Chem.* [2] **6**, 460; *C.-B.* **1870**, 662.

Übersicht: A. Thiazylchlorid, $S_4N_4Cl_4$, oder SNCl, S. 206. — B. $(SN)_3Cl$, S. 207. — C. Thiotrithiazylchlorid, S_4N_3Cl, S. 207. — D. Dithiotetrathiazyldichlorid, $S_6N_4Cl_2$, S. 208. — E. Thiodithiazyldichlorid, $S_3N_2Cl_2$, S. 208. — F. Sog. Chlorschwefelstickstoffe. a) N_2S_2,SCl_2, S. 208. — b) $2N_2S_2,SCl_2$, S. 209. — c) $3N_2S_2,SCl_2$, S. 209. — d) N_2S_3,SCl_2, S. 209.

A. $S_4N_4Cl_4$. *Schwefelstickstofftetrachlorid von* MUTHMANN u. SEITTER; *nach* DEMARÇAY, SNCl; *Sog. Thiazylchlorid.* — Leitet man Cl in in seinem dreifachen Volumen $CHCl_3$ suspendierten Schwefelstickstoff ein, so löst dieser sich

allmählich unter Wärmeentw., während die Fl. sich orangerot, dann olivengrün, beinahe schwarz und schließlich braunrot färbt. Beim Erkalten scheiden sich (nachdem vorher vorübergehend der Körper $(SN)_3Cl$, vgl. B), entstanden ist), schwefelgelbe, starkglänzende Prismen von der Formel SNCl aus, die durch Feuchtigkeit matt und schwarz werden und sich schließlich völlig zersetzen. Schon bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erwärmen, zersetzt sich die Verb. zum Teile in N und S_2Cl_2, welches sich mit einem anderen Teile der Substanz zu einer beständigen Doppelverb. vereinigt. Demarçay (*Compt. rend.* **91**, (1880) 854). Die Verb. wird auch bei Ersatz des $CHCl_3$ durch CCl_4 erhalten. Andreocci (*Atti dei Linc.* [5] **5** II, 254; *J. B.* **1896**, 423). — Die Substanz kristallisiert aus wasserfreiem Benzol bei Abkühlung. Nach der Mol.-Gew.-Bestimmung (nach der Gefriermethode in Benzol-Lsg.) ergibt sich die Formel $N_4S_4Cl_4$ entsprechend der Formel N_4S_4 des Schwefelstickstoffs. Dies spricht für die von Schenk angenommene zyklische Struktur des Schwefelstickstoffs und die folgende Strukturformel

für $N_4S_4Cl_4$:

```
      S
 ClN<   >NCl
      S
  ||       ||
      S
 ClN<   >NCl
      S
```

Die Verb. wird in Benzol-Lsg. langsam zu SO_2 und NH_4Cl zersetzt. Bei direkter Einw. von W. auf $N_4S_4Cl_4$ entsteht N_4S_4. Die Überführung in N_4S_4 erfolgt leicht durch NH_3. Die Verb. wird auch durch A. und Methylalkohol zersetzt. Andreocci. — S. auch Muthmann u. Seitter (*Ber.* **30**, (1897) 627).

B. $(SN)_3Cl$. — Durch Auflösung von 2 Mol. NS in einer Lsg. von 1 Mol. NSCl in $CHCl_3$ entstehen schöne, kupferrote Nadeln von der Zus. $(SN)_3Cl$. Entsteht auch durch Zers. von $S_3N_2Cl_2$ (s. bei E)). Demarçay (*Compt. rend.* **92**, (1881) 726). — Es löst sich weniger leicht in $CHCl_3$ als SNCl, wird durch die geringste Feuchtigkeit schwarz und widersteht der Wärme besser. Es besitzt einen stechenden, zugleich an Senf und S_2Cl_2 erinnernden Geruch. Demarçay.

C. S_4N_3Cl. *Thiotrithiazylchlorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — Entsteht durch Einw. von überschüssigem, im gleichen Vol. $CHCl_3$ gelöstem S_2Cl_2 auf Schwefelstickstoff in der Wärme. Demarçay (*Compt. rend.* **91**, (1880) 1066). Nach dieser Methode wird die Verb. nie ganz rein erhalten. Es hängt ihr eine amorphe Substanz an, die durch Auskochen mit Chloroform und CS_2 nicht entfernt werden kann. Muthmann u. Seitter (*Ber.* **30**, (1897) 627). Die Rk. verläuft nach: $3N_2S_2 + S_2Cl_2 = 2S_4N_3Cl$. Demarçay. — Ganz rein erhält man die Verb. durch Einw. von Acetylchlorid auf Schwefelstickstoff, eine Rk., deren Mechanismus noch nicht aufgeklärt ist. 5 g N_4S_4 werden mit 20 g Acetylchlorid etwa $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Beendigung der Rk. enthält das Acetylchlorid eine stickstoffhaltige, kristallisierbare organische Substanz, Schmp. 125°, die nicht näher untersucht wurde. Muthmann u. Seitter.

b) *Eigenschaften.* — Goldgelbe, kryptokristallinische Verb. Demarçay. Goldgelbes kristallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als fast einheitlich erwies; es besteht aus gerade auslöschenden, rechtwinkligen Täfelchen, die an den kürzeren Seiten infolge von Zwillingsbildung fast immer eingekerbt sind. Muthmann u. Seitter. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., wl. in $CHCl_3$, ll. in sd. $SOCl_2$, aus welcher Lsg. es sich beim Erkalten in bräunlichen Nadeln abscheidet. — Gegen Wärme und an der Luft ist es beständiger als Schwefelstickstoff, im W. anfangs mit gelber

Farbe l., die Lsg. trübt sich bald unter Ausscheidung eines schwarzen, in NH_3 mit violetter Farbe l. Pulvers. Geringe Mengen Alkali beschleunigen diese Zers. DEMARÇAY. Beim Kochen mit A. unter Zusatz von etwas alkoh. Alkalilauge entsteht eine intensiv violettrote Färbung. Trockenes NH_3 wird unter heftiger Explosion absorbiert. Beim Einleiten von NH_3 in eine $CHCl_3$-Lsg. wird ein Gemenge von NH_4Cl und Ammoniumsulfid abgeschieden, während N_4S_4 gelöst bleibt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Zers. eine rotbraune Lsg. MUTHMANN u. SEITTER.

Über die Natur des einwertigen basischen Radikals, $(N_3S_4)_n$, das „Thiotrithiazyl", vgl. Bd. I, 1, S. 622. — Überführung des Chlorids in Nitrat bzw. Sulfat, ebendort, S. 640 bzw. 673.

		MUTHMANN u. SEITTER.	
S_4	62.28	62.78	61.91
N_3	20.43	20.28	21.09
Cl	17.28	17.09	18.11
S_4N_3Cl	99.99	100.11	100.11

D. $S_6N_4Cl_2$. *Dithiotetrathiazyldichlorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — Entsteht durch Einw. von S_2Cl_2 in der Kälte auf festen Schwefelstickstoff. Die Fl. wird dabei erst glänzend braun und läßt dann ein schwarzes Kristallpulver ausfallen.

b) *Eigenschaften.* — Leichtes, intensiv schwarzes, kristallinisches Pulver von grünem Metallreflex; wenig beständig; mit H_2SO_4 entwickelt sich HCl unter B. einer tief rotbraunen Lsg., welche bei gewöhnlicher Temp. in nicht zu konz. Lsg. mehrere Stunden beständig ist, bei Temperaturerhöhung sich zersetzt. HNO_3 oxydiert die Verb. heftig. In W. teilweise l., die gelbbraune Lsg. zersetzt sich unter Trübung. Durch Zusatz von NH_3 klärt sich die Fl. unter vorübergehender Violettfärbung. Durch Wärme erfolgt Zers. nach: $3S_6N_4Cl_2 = 4S_4N_3Cl + S_2Cl_2$. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **92**, (1881) 726).

E. $S_3N_2Cl_2$. *Thiodithiazyldichlorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — Durch Einw. von Thiazylchlorid auf S_2Cl_2 nach: $4SNCl + S_2Cl_2 = Cl_2 + 2S_3N_2Cl_2$. Es entsteht erst eine klare Fl., welche sich bald bräunt und Kristalle absetzt.

b) *Eigenschaften.* — Bräunliche Kristalle; beim Erhitzen auf 100° tritt Zers. ein zu Cl, SNCl und einer roten Verb., wahrscheinlich S_3N_3Cl, im Rückstand bleibt S_4N_3Cl. Bei Zusatz von H_2SO_4 zu $S_3N_2Cl_2$ entsteht eine hellrote, an $K_2Cr_2O_7$ erinnernde Lsg.; das in derselben erhaltene Sulfat zersetzt sich sehr leicht. Mit NH_3 soll eine Verb. $S_3N_2O_2$ von schwarzer Farbe, in NH_3 mit citronengelber Farbe ll., entstehen. Durch Einw. von Cl erhält man aus $S_3N_2Cl_2$ wieder die Verb. SNCl. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **92**, (1881) 726).

F. *Sog. Chlorschwefelstickstoffe.* — Bilden sich bei der Einw. von NH_3 auf Schwefelchlorid, reiner beim Zutropfen von Schwefelchlorid zu einer Lsg. von Schwefelstickstoff in CS_2. Ist das Schwefelchlorid in mäßigem Überschuß vorhanden, so entsteht ein goldgelber körniger oder kristallinischer Nd. von N_2S_2,SCl_2 (a), welcher bei Zusatz von mehr Schwefelstickstofflsg. in cochenillerote Flocken, $2N_2S_2,SCl_2$ (b), oder bei noch mehr Schwefelstickstoff in ein gelbes Pulver $3N_2S_2,SCl_2$ (c) übergeht. FORDOS u. GÉLIS.

a) N_2S_2,SCl_2. — Man isoliert a) durch Abfiltrieren, Verjagen des CS_2 im trockenen Luftstrom und vorsichtiges Sublimieren, wobei ein Gemenge von b) und c) zurückbleibt. — Schön orangegelbe Nadeln, die sich an der Luft unter Entw. von Chlorschwefeldampf zersetzen. FORDOS u. GÉLIS.

b) $2N_2S_2,SCl_2$. — Die cochenilleroten Flocken b) zersetzen sich an der Luft und gehen beim Erhitzen auf 100° in c) über. Fordos u. Gélis. — Beim Behandeln von Schwefelstickstoff mit HCl-Gas wird ein rotes Sublimat erhalten, welches nach Michaelis mit b) identisch ist.

c) $3N_2S_2,SCl_2$. — Schön gelb, luftbeständig. W. zersetzt langsam, wss. NH_3 sogleich, letzteres unter B. einer blauen Substanz, ersteres unter B. eines braunen Pulvers. — Alkohol. KOH erzeugt mit c) eine schön amethystrote, vorübergehende Färbung; CS_2 löst c) wenig, beim Verdunsten bleibt gelbes Harz. Fordos u. Gélis.

	a		Fordos u. Gélis		c)		Fordos u. Gélis
2N	28	14.36	15.39	6N	84	22.16	21.92
3S	96	49.23	49.72	7S	224	59.12	57.15
2Cl	71	36.41	36.13	2Cl	71	18.72	18.06
N_2S_2,SCl_2	195	100.00	101.24	$3N_2S_2,SCl_2$	379	100.00	97.13

Demarçay (*Compt. rend.* **92**, (1881) 726) betrachtet die von Fordos u. Gélis beschriebenen Verbb. als Derivate der von ihm erhaltenen Körper (vgl. oben).

d) N_2S_3,SCl_2. „*Chlorsulfure sulfazotique*". — Sublimiert in gelben Kristallen, welche mit NH_3 blau werden (vgl. oben Thiazylchlorid), wenn man durch eine erhitzte Lsg. von Schwefelstickstoff in Schwefelchlorid CO_2 leitet. — Wird mit NH_4Cl gemengt durch Erhitzen von $2NH_3,SCl_2$ (s. u.) auf 110° erhalten. Löst sich völlig in W.; die anfangs gelbe schwefelsäurefreie Lsg. trübt sich, wird farblos, enthält dann NH_3, HCl, $H_2S_2O_3$, H_2SO_4 und eine Spur H_2S und setzt dabei ein braunes Pulver ab, welches S, N, H und eine Spur Cl enthält. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 87 u. 101). Dieses braune Pulver wird nach Bineau (*Ann. Chim. Phys.* **70**, (1839) 268) mit viel S gemengt, beim Übergießen der aus Schwefelchlorid durch NH_3 entstehenden Prodd. (s. u.) mit W. gebildet. Es löst sich in CS_2 viel reichlicher als S und kristallisiert daraus bei freiwilliger Verdunstung in glänzenden Kristallen, welche auf 1 At. N, 1 At. H und wie es scheint 1 At. S enthalten. — Ist nach Fordos u. Gélis keine einheitliche Verb.

CHLOR, SCHWEFEL, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Produkte der Einw. von NH_3 auf Chlorschwefel. — Durch Behandlung von Schwefelchlorid mit NH_3 erhielt Soubeiran außer der Verb. N_2S_3,SCl_2 (s. oben) noch folgende Körper, welche Fordos u. Gélis gleichfalls für Gemenge halten:

α) $2NH_3,SCl_2$. „*Chlorure de soufre ammoniacal.*" — Braunrote lockere Flocken von eigentümlichem Geruch, nach Martens (nicht nach Soubeiran) flüchtig; Lackmus nicht rötend; färben sich bei 110° gelb und verwandeln sich in ein gelbes Gemenge von NH_4Cl und d). Sie werden durch W. zersetzt und lösen sich leicht in absolutem A. und Ae.

β) $4NH_3,SCl_2$. „*Chlorure de soufre biammoniacal.*" — Hellcitrongelbe Flocken, welche sich wenig in wasserfreiem A. und Ae. lösen und daraus unter Zersetzung kristallisieren. Sie verlieren beim Erhitzen NH_3, dann auch N nebst S und NH_4Cl unter fortwährender Sublimation von Schwefelstickstoff; kaltes W. scheidet Schwefelstickstoff aus, welcher sich dann zersetzt.

CHLOR, SCHWEFEL, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF.

$Cl.SO_2.O.NO$. *Nitrosylchlorsulfonsäure.* — Man läßt zu SO_3 bei möglichstem Abschluß von Feuchtigkeit den durch $CaCl_2$ entwässerten Dampf von NOCl treten und kühlt von außen. Die Verb. erfolgt anfangs unter heftiger Wärmeentw., wodurch das Prod. teilweise verflüchtigt und an den kälteren Teilen der Vorlage wieder verdichtet wird. Zur vollständigen Sättigung wird es im geschmolzenen Zustande dem Dampfe von NOCl ausgesetzt, bis dieser verschwindet. R. Weber (*Pogg.* **123**, 333; *J. B.* **1864**, 157). — Entsteht auch bei der Einw. von $SOCl_2$ oder $SO_2(OH)Cl$

(s. dort) auf $AgNO_3$. THORPE (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 297). — Weiße, blättrige, der Stearinsäure ähnliche Kristallmasse, welche beim Erwärmen schmilzt, gelbroten Dampf ausstößt, sich zers. und beim Erkalten des Destillats aufs neue bildet. Wird an der Luft feucht und bildet mit Wasser HCl, H_2SO_4 und die Zersetzungsprodd. der salpetrigen Säure. Löst sich in rauchender Schwefelsäure ohne Zers., in konz. H_2SO_4 unter Entw. von HCl und beim Erhitzen von $SO_2(OH)Cl$; der Rückstand ist HCl-frei. R. WEBER.

			R. WEBER
Cl	35.5	24.37	21.82
SO_3	80	55.01	56.97
NO	30	20.63	
$Cl.SO_2.O.NO$	145.5	100.00	

CHLOR, SCHWEFEL, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. $(NH_4)O.S_2O_5Cl$. *Ammoniumchloropyrosulfat.* — NH_4Cl absorbiert den Dampf von SO_3 ohne Gasentw. Es entsteht $(NH_4)O.S_2O_5Cl$. H. ROSE (*Pogg.* **38**, (1836) 117; *Berzel. J. B.* **17**, 139). WILLIAMSON. — Beim Erhitzen entweicht HCl. ROSE. Vgl. bei NH_4Cl.

B. $(NH_4)_2S_2O_6,NH_4Cl$. *Ammoniumdithionat-Ammoniumchlorid.* — Wird beim Eindampfen der gemischten Lsgg. der beiden Komponenten erhalten. — Rhombische Kristalle, prismatisch nach der Vertikalachse und bis 10 mm lang und 2 mm dick. a : b : c = 0.9827 : 1 : 0.9612. In der Regel sind von den sämtlich beobachteten Formen nur die drei Pinakoide vorhanden. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **24**, (1891) 3017).

			FOCK u. KLÜSS
$3NH_4$	54	21.46	21.97
Cl	35.5	14.23	14.59
S_2O_6	160	64.13	
$(NH_4)_4S_2O_6.NH_4Cl$	249.5	100.00	

CHLOR UND SELEN.

Ältere Literatur:

BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* **9**, (1818) 225.
SACC. *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 124.
R. WEBER. *Pogg.* **108**, 615; *J. B.* **1859**, 90.
BAUDRIMONT. *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 5.
A. MICHAELIS. *Jenaische Z.* **6**, 79; *Z. Chem.* [2] **6**, 460; *J. B.* **1870**, 240.
RATHKE. *Ann.* **152**, (1869) 181.

Leitet man über Selen Chlorgas, so zerfließt dasselbe anfangs unter Erhitzung zu braunem Se_2Cl_2, welches durch mehr Cl in festes weißes $SeCl_4$ verwandelt wird. — Durch mehr Se, solange sich dasselbe löst, entsteht aus dem $SeCl_4$ wieder braunes Se_2Cl_2. BERZELIUS.

A. Se_2Cl_2. *Selenmonochlorid. Selenchlorür.* (*Selenselenochlorid* nach DIVERS u. SHIMOSE.) a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei Einw. von Cl auf geschmolzenes Se und Sammeln des flüchtigen Anteils. SACC. — 2. Bei Einw. von PCl_5 auf Se, Antimon- oder Phosphorselenid, von PCl_3 auf $SeCl_4$, BAUDRIMONT; auf Selenoxychlorid oder auf überschüssige SeO_2. MICHAELIS. — 3. Bei der Einw. von Se auf Chlorschwefel; bei überschüssigem Se bleibt

Schwefelselen zurück. RATHKE. (Vgl. Bd. I, 1, S. 791.) — 4. Bei der Einw. von HCl auf eine Lsg. von Se in rauchender H_2SO_4 wird die Lsg. langsam dunkelbraunrot und trübe, es sinken dunkelrote Tropfen zu Boden, die Lsg. wird schließlich gelbbraun. Die schwere rote Fl. ist Se_2Cl_2, während die Mutterlauge $SO_2(OH)Cl$ enthält. — Über den Verlauf der Rk. vgl. Bd. I, 1, S. 800. — Überschüssiges Se entfernt man durch wiederholtes Auflösen in rauchender Schwefelsäure und Ausfällung mit HCl-Gas. Durch Digestion mit trockenem KCl werden auch Spuren von beigemengter H_2SO_4 entfernt. DIVERS u. SHIMOSE (*Ber.* **17**, (1884) 862). — 5. Durch Einw. von Se auf $SeCl_4$, BERZELIUS; RAMSAY (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 783; *J. B.* **1890**, 478).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Durchsichtiges braungelbes Öl, schwerer als W.; verdampfbar. BERZELIUS. — Schwere Fl. von schöner, tiefroter Farbe; riecht wie S_2Cl_2, nur nicht so stark, adhäriert nicht an Glasflächen. $D.^{17.5}$ 2.906. Bei gewöhnlicher Temp. etwas flüchtig, sublimiert bei warmem Wetter. Bei 100° entwickelt es unter teilweiser Dissoziation einen orangefarbenen Dampf. DIVERS u. SHIMOSE (*Ber.* **17**, (1884) 866). Zersetzt sich bei der Dest. in $SeCl_4$ und Se. — Die DD. von Se_2Cl_2 ergibt sich zu 114.59; es tritt also bei der Vergasung keine Dissoziation ein. EVANS u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **45**, 62; *J. B.* **1884**, 352). DD. 7.69, 8.12 (ber. 7.95). CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 803; *J. B.* **1889**, 129). — Se_2Cl_2 ist in gewöhnlicher H_2SO_4 unl. und wird von ihr nicht angegriffen, wird aber leicht von rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe ohne bemerkbare Erwärmung und ohne Entw. von HCl gelöst. In $CHCl_3$ und Benzol ll. unter vorübergehender Ausscheidung von Se; in CCl_4 l. ohne Nebenerscheinung. DIVERS u. SHIMOSE. Se_2Cl_2 ist in fl. Br unlöslich. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96). — Der Dampf des Se_2Cl_2 gibt ein Spektrum mit Linien, die auf der Grenze von Grün und Blau beginnen und sich ins äußerste Violett fortsetzen. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, 803; *J. B.* **1872**, 140). — Die Bildungswärme bei der B. aus amorphem Se und Cl: $(Se_2,Cl_2) = 22150$ cal. THOMSEN (*Ber.* **15**, (1882) 3023. *Thermochemische Untersuchungen* II, S. 314).

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Zersetzt sich zum Teil bei der Dest., indem sich das zwischen 130 und 170° übergehende $SeCl_4$ ausscheidet, während der zähe Rückstand 85% Se, also viel mehr als Se_2Cl_2 enthält. RAMSAY. Zersetzt sich bei der Dest. in $SeCl_4$ und Se. EVANS u. RAMSAY. (Vgl. unter b.)

2. *Gegen Wasser, A. und Ae.* — Zersetzt sich mit W. langsam in HCl, SeO_2 und Se, welches noch lange ein wenig Cl und damit eine ölige Konsistenz behält: $2SeCl_2 + 2H_2O = SeO_2 + 3Se + 4HCl$. BERZELIUS. — W., A. und Ae. zersetzen es langsam in Se und $SeCl_4$. DIVERS u. SHIMOSE.

3. *Sonstiges.* — P scheidet aus Se_2Cl_2 Selen ab und bildet PCl_3; PCl_5 bildet eine gelbe, in der Hitze rote Verb., kein Phosphorselenchlorid. BAUDRIMONT. — Löst in der Wärme reichlich sämtliche Modifikationen des Se; die dickflüssige Lsg. scheidet beim Erkalten das gelöste Se nur langsam in schwarzen in CS_2 unl. Massen aus. RATHKE (*Ann.* **152**, (1869) 181). S. auch SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 124). — S löst sich nur sehr wenig und langsam. Hg und Ag zersetzen das Se_2Cl_2, wobei Ag sich schwärzt. DIVERS u. SHIMOSE. Über die Einw. von SO_3 s. bei $SSeO_3Cl_4$. — S. auch J. KRAFT u. O. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) 560) über Verdrängungen in der S-Se-Te-Gruppe und VON BARTAL (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 347) über die Verschiedenheit des Se von S in der Beständigkeit seiner Verbb.

d) *Konstitution.* — Das ähnliche Verhalten von Se und Se_2Cl_2 spricht für die Formel Se = $SeCl_2$, d. h. die Verb. ist Selenselenochlorid. DIVERS u. SHIMOSE.

			DIVERS u. SHIMOSE	
Se_2	158	69.06	68.66	69.07
Cl_2	70.8	30.94	31.13	30.92
Se_2Cl_2	228.8	100.00	99.79	99.99

Unvollständige Analysen bei SACC, a. a. O.

B. $SeCl_4$. *Selentetrachlorid, Selenchlorid.* a) *Bildung.* — 1. Aus Se_2Cl_2 und Cl. — 2. Beim Erhitzen eines Selenates mit NaCl und konz. H_2SO_4 geht $SeCl_4$ mit freiem Cl, dann ein Gemenge von SeO_2 und H_2SO_4 über; eine Chlorverb. des sechswertigen Selens wird nicht erhalten. H. ROSE (*Pogg.* **27**, (1833) 575). — 3. Auch beim Abdampfen von SeO_2 mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich viel $SeCl_4$. RATHKE. — 4. Bei der Einw. von $SOCl_2$ oder PCl_3 auf Selenoxychlorid (s. dieses), von PCl_5 auf SeO_2, wobei zuerst $SeOCl_2$ und $POCl_3$ gebildet werden. Auch diese letzteren zusammengebracht, bilden $SeCl_4$ und P_2O_5. MICHAELIS. — 5. Beim Überleiten von PCl_5 über rotglühendes Bleiselenid. BAUDRIMONT. — 6. Werden SeO_2 und $SOCl_2$ zusammengebracht, so wirken sie sofort unter starker Wärmeentw. aufeinander ein nach: $2SOCl_2 + SeO_2 = SeCl_4 + 2SO_2$. LENHER u. NORTH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 33; *C.-B.* **1907** I, 928). — 7. Se und $SOCl_2$ wirken bei 300° schnell aufeinander nach: $2SOCl_2 + Se = SeCl_4 + SO_2 + S$. LENHER u. NORTH. — 8. Se und SO_2Cl_2 reagieren sofort unter starker Wärmeentw. nach: $2SO_2Cl_2 + Se = SeCl_4 + 2SO_2$. SeO_2 und SO_2Cl_2 reagieren auch bei erhöhter Temp. und starkem Druck nicht miteinander. LENHER u. NORTH.

b) *Darstellung.* — 1. Man mischt zu 13 Teilen PCl_5 allmählich (und das Ende der jedesmal erfolgenden Einw. abwartend), 7 Teile SeO_2, erhitzt die fl. gewordene Masse, bis sie völlig fest geworden und entfernt das gebildete $POCl_3$ durch Einleiten von CO_2 und Erwärmen. Der Rückstand, stärker erhitzt, liefert ein Sublimat von $SeCl_4$, während geschmolzenes Phosphorpentoxyd zurückbleibt. Aus dem abdestillierten $POCl_3$ kristallisiert mit übergegangenes $SeCl_4$ nach einigem Stehen. MICHAELIS. — 2. Bei der Einw. von wasserfreier Selensäure bei 0° auf abgekühltes Acetylchlorid entsteht $SeCl_4$ in fast quantitativen Ausbeuten. A. B. LAMB (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 209). — 3. Durch Einw. von Cl auf reines Selen. 20 bis 30 g Se werden in einem langen Glasrohr mit Cl behandelt. CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 270). — 4. Das Prod. der Einw. von Cl auf Se_2Cl_2 wird zur Entfernung des letzteren mit CS_2 gewaschen, der Rückstand zur Austreibung dieses gelinde erhitzt und im trockenen Luftstrom erhitzt. EVANS u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **45**, 65; *J. B.* **1884**, 352).

c) *Reinigung.* — Durch wiederholte Sublimation im Chlorstrom erhält man $SeCl_4$ in langen, glänzenden Kristallen. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 803).

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Weiße feste Masse, welche sich leichter als Se_2Cl_2 in gelben Dämpfen verflüchtigt, vor dem Verdampfen nicht schmilzt, sondern nur zusammenschrumpft und sich an kältere Körper in kleinen weißen Kristallen anlegt, die sich bei weiterem Sublimieren zur dichten, beim Erkalten rissig werdenden Masse vereinigen. BERZELIUS. — Hellgelbe Kristalle. EVANS u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **45**, 62; *J. B.* **1884**, 352). — Lange, glänzende Kristalle. CHABRIÉ. — DD. 3.9222 (ber. 7.63); es tritt also beim Erhitzen Dissoziation ein. Der gelbe Dampf färbt sich um so dunkler, je größer die Erhitzung ist. Die Dissoziation erfolgt wahr-

scheinlich nach: $2SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3Cl_2$. Clausnizer (*Ann.* **196**, (1879) 265). S. auch Berzelius, ferner Kekulé (*Compt. rend.* **1864**, 510). DD. bei 360° 3.85, 3.78. Chabrié (a. a. O. und *Bull. soc. chim.* [3] **3**, 677; *J. B.* **1890**, 112). — DD. (H = 1) bei 180° 110.25, bei 200° 111.76, bei 225° 84.20, bei 295° 72.82, bei 350° 66.49 (ber. 110.2). Unter 200° zersetzt es sich nicht. Oberhalb dieser Temp. findet Dissoziation statt nach: $2SeCl_4 = Se + 4Cl_2$ oder $2SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3Cl_2$. In beiden Fällen wird das Vol. verdoppelt. Bei 288° ist die Hälfte der vorhandenen Moll. $SeCl_4$ zersetzt. Evans u. Ramsay. — $SeCl_4$ ist unl. in fl. Br. Beckmann (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96). Löst sich in heißem $POCl_3$ und kristallisiert daraus in glänzenden Würfeln. Löst sich nicht in CS_2. Michaelis. — Die Bildungswärme von $SeCl_4$ (fest) aus den Elementen ist 46160 cal. Thomsen (*Ber.* **15**, (1882) 3023; *Thermochemische Untersuchungen* II, S. 315). — Die Lösungswärme des $SeCl_4$ in W. beträgt 30370 cal. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* II, S. 316). — Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes (R) ist 2.408, der Brechungsindex (n) ist 1.8070, $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.330$. H. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1877**, 190).

e) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Oberhalb 200° erfolgt Zersetzung. Evans u. Ramsay (vgl. unter d).

2. *Gegen Wasser.* — Bildet mit W. unter Wärmeentw. und schwachem Aufbrausen eine wasserhelle Lsg. von HCl und SeO_2 nach: $SeCl_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HCl$. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* **9**, (1818) 225); wenig W. oder feuchte Luft erzeugt zuerst Selenoxychlorid. R. Weber.

3. *Gegen H_2S, SO_2, SO_3 und SeO_2.* — H_2S bildet HCl und Schwefelselen, trockenes SO_2 wirkt auch in der Hitze nicht ein, SeO_2 erzeugt $SeOCl_2$. R. Weber. — Über die Einw. von SO_3 und H_2SO_4, ferner $SO_2(OH)Cl$, $S_2O_5Cl_2$ auf $SeCl_4$ s. Clausnizer (*Ann.* **196**, (1879) 265). (Vgl. bei $SSeO_3Cl_4$.)

4. *Gegen P und P-Verbb., gegen As_2O_3.* — P bildet Posphor-Selenchlorid, oder wenn er im Überschuß vorhanden ist, Se und PCl_3, Baudrimont; PCl_5 bildet Phosphor-Selenchlorid, $2PCl_5,SeCl_4$; dieselbe Verb. wird auch zugleich mit $SeCl_2$ durch PCl_3 gebildet. Baudrimont. — As_2O_3 bildet beim Erwärmen $AsCl_3$ und andere Prodd. R. Weber.

5. *Gegen NH_3.* — Durch trockenes NH_3-Gas werden NH_4Cl, Se, N und H gebildet, nur wenn das Ammoniakgas stark verd. und das $SeCl_4$ stark abgekühlt ist, entsteht auch Stickstoffselen. Espenschied (*Ann.* **113**, 101; *J. B.* **1859**, 91). Durch Einleiten von NH_3-Gas in CS_2, in welchem $SeCl_4$ suspendiert ist, entsteht Selenstickstoff. Verneuil (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, 548; *J. B.* **1882**, 243).

6. *Gegen Essigsäure.* — $SeCl_4$ wirkt auf Eisessig bei gewöhnlicher Temp. fast gar nicht ein. Beim Erwärmen erfolgt Lsg. unter allmählicher Braunfärbung, unter Abgabe von HCl und B. von Se_2Cl_2. Erhitzt man am Rückflußkühler weiter, so wird die Fl. unter weiterer HCl-Abgabe hell rosenrot unter Abscheidung von Selen. Hierbei entstehen Chlorsubstitutionsprodd. der Essigsäure. Clausnizer.

7. *Trennung von Se_2Cl_2.* — Mit Hilfe von CS_2 gelingt es, die Trennung von Se_2Cl_2 und $SeCl_4$ durchzuführen. Ersteres mischt sich leicht, letzteres ist nahezu unl. Evans u. Ramsay.

		Lenher u. North					
		nach 6)		nach 7)		nach 8)	
Se	35.83	36.05	35.83	35.63	35.66	35.95	35.79
Cl	64.17	64.10	64.17	64.51	64.31	64.51	
$SeCl_4$	100.00	100.15	100.00	100.14	99.97	100.46	

		Evans u. Ramsay
Se	35.90	33.99
Cl	64.10	64.69
$SeCl_4$	100.00	98.68

CHLOR, SELEN UND SAUERSTOFF.

$SeOCl_2$. *Selenoxychlorid* oder *Selenylchlorid*. a) *Bildung*. — Bei der Einw. von feuchter Luft oder von seleniger Säure auf $SeCl_4$, R. Weber; vorübergehend bei der Einw. von $POCl_3$ auf SeO_2. Michaelis. — Entsteht auch beim Erhitzen von SeO_2 mit NaCl. Cameron u. Macallan (*Chem. N.* **59**, 267; *J. B.* **1889**, 391).

b) *Darstellung*. — Man bringt in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr zu unterst $SeCl_4$, darüber etwas mehr als die äquivalente Menge sublimierter seleniger Säure, biegt zum Knie, schmilzt zu und läßt beide Substanzen aufeinander einwirken, indem man den Dampf des $SeCl_4$ über die erwärmte selenige Säure leitet. Das übergegangene $SeOCl_2$ wird durch Zurückgießen und Rektifizieren gereinigt. Weber. Einfacher ist die Darst., wenn man die Mischung von $SeCl_4$ und SeO_2 im geraden Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Das im geringen Überschusse zugesetzte SeO_2 bleibt beim Abdestillieren zurück. Clausnizer (*Ann.* **196**, (1879) 272).

c) *Physikalische Eigenschaften*. — Gelbliche, an feuchter Luft rauchende Fl., Weber, welche unter 0° zu farblosen, bei 10° wieder schmelzbaren Kristallen gesteht. Michaelis. — Spez. Gew. 2.44 Weber, 2.443 Michaelis. — Sdp. 179.5°, Michaelis, gegen 220°, Weber, 175 bis 176° bei 735 mm. Clausnizer.

d) *Chemisches Verhalten*. — Zerfällt mit W. in HCl und selenige Säure. Weber. — PCl_3 wirkt sehr heftig und bildet $SeCl_4$, auch rötet sich die Fl. durch B. von Se_2Cl_2 nach: $3SeOCl_2 + 3PCl_3 = SeCl_4 + Se_2Cl_2 + 3POCl_3$; $POCl_3$ erzeugt $SeCl_4$ und P_2O_5. Michaelis. — Beim Vermischen mit $SOCl_2$ wird $SeCl_4$ unter Entw. von SO_2 gebildet nach: $SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2$. Michaelis. — NH_3, welches man zu abgekühltem und dadurch fest gewordenem $SeOCl_2$ leitet, wirkt anfangs wenig und erzeugt dann unter Schmelzen, Rötung, Erhitzung der Masse und Entweichen von N und Salmiaknebeln ein festes schwarzrotes Gemenge von Se, SeO_2 und NH_4Cl nach: $6SeOCl_2 + 16NH_3 = 3Se + 3SeO_2 + 12NH_4Cl + 4N$. Michaelis.

			R. Weber
Se	79.4	47.75	48.37
O	16	9.62	
2Cl	70.9	42.63	42.30
$SeOCl_2$	166.3	100.00	

CHLOR, SELEN, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Selenige Säure und Chlorwasserstoff. — SeO_2 absorbiert schnell trockenen HCl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung:

I. $SeO_2,2HCl$. — Man leitet HCl ein, bis einige Kristallnadeln auftreten, die durch nachträgliches Erwärmen auf 20° wieder zum Verschwinden gebracht werden. — Man erhält eine Fl. von der Zus. $SeO_2,2HCl$, die bei steigender Temp. sich unter HCl-Abgabe zersetzt. Die Zersetzung beginnt bei 26°. — Die Tension beträgt:

bei	+10°	30°	40°	55°	75°	100°	118°
mm	0	15	48	142	313	664	1012

Nach LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 555: *C.-B.* **1898** II, 658) erfolgt beim Leiten von HCl-Gas über Silberselenit die Rk.: $Ag_2SeO_3 + 4HCl = 2AgCl + SeO_2,2HCl + H_2O$.

II. $SeO_2,4HCl$. — $SeO_2,2HCl$ absorbiert bei gewöhnlicher Temp. HCl unter B. von Kristallnadeln, welche sich in eine feste gelbe Masse verwandeln, die noch langsam HCl absorbiert, bis die feste, kristallisierte Verb. $SeO_2,4HCl$ entstanden ist. — L. In wenig W. unter geringer Gasentwicklung, kann aber selbst im Vakuum von demselben nicht mehr getrennt werden. Wird in der Wärme zersetzt. Die Tension ist selbst bei gewöhnlicher Temp. beträchtlich. Zur Reindarstellung empfiehlt es sich daher, eine Temp. von —10° bis —15° anzuwenden. Die Tension ist bei ungefähr —30° Null; sie erreicht bei 25° ungefähr 760 mm. Sie ist:

bei	—20°	—18°	0°	+12°	+15°	+22.5°	+33°
mm	60	70	219	418	483	672	995

DITTE (*Compt. rend.* **83**, 56; *J. B.* **1876**, 182).

CHLOR, SELEN, SAUERSTOFF UND SCHWEFEL.

$SSeO_3Cl_4$. — $SO_3,SeCl_4$. — *Schwefelselenoxytetrachlorid.* — a) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus $SeCl_4$ und SO_3.* — $SeCl_4$ absorbiert in der Kälte wenig die Dämpfe von SO_3, das Gemisch beider Körper zerfließt in der Wärme langsam ohne Entw. von SO_2 oder von Cl zum dicken grüngelben Syrup, wobei das überschüssige SO_3 kristallinisch bleibt. Beim Destillieren dieses Syrups geht zuerst das überschüssige SO_3 über; der Rückstand in der Retorte gesteht beim Erkalten zur weißen Kristallmasse. Wird diese stärker erhitzt, so schmilzt sie zur hellbraunen Fl., entwickelt unter Freiwerden von Cl, nicht von SO_2, rotgelben, der Untersalpetersäure ähnlichen Dampf, welcher sich zum farblosen Syrup, dann zur weißen, wachsähnlichen Masse verdichtet, die durch Rektifikation von anhängendem Cl befreit wird. Sie siedet jetzt ohne Zersetzung konstant bei 187°, enthält im Mittel 12.89 % S, 36.89 % Cl und ist nach H. ROSE als $2(SCl_6.5SO_3)$. $5S(SeCl_4.SeO_2)$ zu betrachten. ROSE. — BERZELIUS (*Lehrb. 5. Aufl.* **2**, 219) hält diesen Körper für „schwefelsaures Selenchlorid", $SO_3,SeCl_4$, mit anhängendem SO_3. — Bei der Rk. zwischen SO_3 und Se_2Cl_2 entsteht eine grüne Fl., die als Selensulfoxylchlorid, Cl_2Se_2,SO_3 angesehen wird, dessen Existenz aber nicht sicher steht. Die unbeständige grüne Verb. geht dann in einen hellgelben, kristallinischen Körper über. DIVERS u. SHIMOSE (*Ber.* **17**, (1884) 865).

2. *Aus $SeCl_4$ und $SO_2(OH)Cl$.* — 47 g $SeCl_4$ (1 Mol.) werden mit 49.8 g $SO_2(OH)Cl$ (2 Mol.) erhitzt, wobei Cl, SO_2 und HCl entweichen und die Fl. bei stärkerem Erwärmen dunkelgelb bis rot wird. Beim Erkalten verschwindet die rote Farbe und es erstarrt die gelbliche syrupartige Fl. vollständig zu einem mit Mutterlauge durchtränkten Kristallkuchen, der auf weißen, porösen Thonplatten über konz. H_2SO_4 getrocknet wird. CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 265; *Ber.* **11**, (1878) 2007, 2009).

3. *Aus $SeCl_4$ und $S_2O_5Cl_2$.* — Die Rk. erfolgt nach: $S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SO_3,SeCl_4 + SO_2 + Cl_2$. Man verwendet auf 1 Mol. $SeCl_4$ 2 Moll. $S_2O_5Cl_2$, wobei das zweite Mol. $S_2O_5Cl_2$ als Lösungsmittel dient. CLAUSNIZER.

4. *Aus $SeOCl_2$ und SO_2Cl_2.* — Die beiden Verbb., im Verhältnis von 1 Mol. zu 1 Mol. vermischt, wirken anfangs nicht aufeinander ein; bei längerer Einw. bei gewöhnlicher Temp. erfolgt Rk. nach: $SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = SO_3 + SeCl_4$. Bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr entsteht $SO_3,SeCl_4$, indem SO_3 im status nascens mit SO_2Cl_2 sich zu $S_2O_5Cl_2$ vereinigt und dieses auf $SeCl_4$ nach 3) einwirkt. Wird das ursprüngliche Gemisch sogleich auf 170 bis 180° im Rohr erhitzt, so erfolgt Rk. nach: $SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = SO_3,SeCl_4$. CLAUSNIZER.

5. *Aus $SeCl_4$ und $H_2S_2O_7$ bzw. H_2SO_4.* — Beim Erwärmen von 1 Mol. $SeCl_4$ und 1 Mol. $H_2S_2O_7$ erfolgt die Rk. nach: $H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3,SeCl_4 + H_2SO_4$.

Vorteilhaft verwendet man eine Pyroschwefelsäure, welche überschüssige H_2SO_4 enthält. — Gleiche Volumina von $SeCl_4$ und H_2SO_4 reagieren beim Erwärmen unter Abspaltung von HCl hauptsächlich nach: $3SeCl_4 + 2H_2SO_4 = SeO_2 + 2SO_3,SeCl_4 + 4HCl$. Ein Teil des $SeCl_4$ wirkt aber nur anhydrisierend nach: $3SeCl_4 + 2H_2SO_4 = SeOCl_2 + H_2S_2O_7 + 2HCl$ und $SeOCl_2 + 2H_2SO_4 = SeO_2 + H_2S_2O_7 + 2HCl$. Es entsteht also $SeOCl_2$ als bei den gegebenen Verhältnissen (bei Ggw. von H_2SO_4 in der Wärme) unbeständiges Zwischenprodukt. CLAUSNIZER.

6. *Aus $SeOCl_2$ und $SO_2(OH)Cl$.* — Die beiden Verbb. wirken schon bei gewöhnlicher Temp. aufeinander ein unter B. von $H_2S_2O_7$ und $SeCl_4$. In der Wärme entsteht dann $SO_3,SeCl_4$ neben H_2SO_4. Ist genügend $SO_2(OH)Cl$ vorhanden, so verläuft der Prozeß in zwei Phasen nach: $2SO_2(OH)Cl + SeOCl_2 = SeCl_4 + H_2S_2O_7$ und $H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3,SeCl_4 + H_2SO_4$. Das $SO_3,SeCl_4$ kristallisiert beim Erkalten aus der Lsg. aus. CLAUSNIZER.

7. *Aus SeO_2 und $SO_2(OH)Cl$.* — SeO_2 löst sich in $SO_2(OH)Cl$ beim Erwärmen vollständig auf. Bei der Dest. des erkalteten Syrups geht erst das überschüssige $SO_2(OH)Cl$, später bei ca. 180° SO_3 und $SO_3,SeCl_4$ über. Die Rk. erfolgt nach: $2SO_2(OH)Cl + SeO_2 = H_2S_2O_7 + SeOCl_2$; $2SO_2(OH)Cl + SeOCl_2 = H_2S_2O_7 + SeCl_4$; $H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3,SeCl_4 + H_2SO_4$. CLAUSNIZER.

b) *Eigenschaften.* — Weiße, wachsähnliche Masse, ROSE; feine, weiße, meist radialfaserig gruppierte Nädelchen. CLAUSNIZER. — Sdp. 187° ROSE; 183°, Schmp. 165°. CLAUSNIZER. — Zerfließt schnell an der Luft mit Geruch nach HCl, löst sich leicht, ohne in Öltropfen niederzusinken, in W.; die meist durch etwas Se getrübte Lsg. enthält HCl, H_2SO_4 und SeO_2. H. ROSE (*Pogg.* **44**, (1838) 315; *Berz. J. B.* **19**, 204). — Zerfließt schnell an feuchter Luft, zersetzt sich bei Luftabschluß nicht von selbst und erleidet auch keine Zersetzung durch Erwärmen. — DD. bei 209° 3.36 (ber. 10.426). Es findet Dissoziation statt wahrscheinlich nach: $2SO_3,SeCl_4 = 2SO_3 + Se_2Cl_2 + 3Cl_2$. — Die Verb. löst sich unter Zischen in W. zur klaren Fl. unter B. von H_2SO_4, $SeOCl_2$, SeO_2 bzw. H_2SeO_3 und Abgabe von HCl. — Durch H_2SO_4 wird die Verb. in der Kälte gar nicht, in der Wärme kaum zersetzt. Bei stärkerem Erhitzen destilliert unverändertes $SO_3,SeCl_4$. CLAUSNIZER.

c) *Konstitution.* — Die Verb. kann als Derivat der Chlorsulfonsäure aufgefaßt werden, d. i. als $Cl—SO_2—O—SeCl_3$.

	Berechnet	Gefunden CLAUSNIZER
S	10.63	10.82
Se	26.24	26.60
Cl_4	47.17	46.16

CHLOR, SELEN, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

$NH_4Cl,2SeO_2,2H_2O$. *Ammoniumchlorpyroselenit.* — Entsteht beim Eindunsten der schwach chlowasserstoffsauren Lsg. von überschüssigem SeO_2 und NH_4Cl in vollständig wasserklaren, bis zu 1 cm großen Kristallen. (Gef. SeO_2 70.92%; ber. 71.29%.) MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1903) 1013).

CHLOR UND FLUOR.

Beim Einleiten von Fluor in eine Chloratmosphäre erfolgt keine sichtbare Rk.; entweder findet bei gewöhnlicher Temp. eine direkte Vereinigung nicht statt oder es existiert überhaupt kein Verb. von Cl mit Fluor. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbindungen* **1900**, S. 124). — Über Fluochloride s. S. 115.

Hugo Ditz.

BROM.

Ältere Literatur:

BALARD. *Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 337; *Schw.* **48**, (1826) 61; *Pogg.* **8**, (1826) 114, 319 u. 461; *N. Tr.* **14**, 1, 80; *Kastn. Arch.* **9**, 231. — *Bibl. univ.* **58**, 372; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 165.
LIEBIG. *Schw.* **48**, (1826) 106; **49**, (1827) 102.
A. VOGEL. *Kastn. Arch.* **10**, 119.
LÖWIG. *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg* **1829**. — *Mag. Pharm.* **23**, 11; **33**, 6. — *Pogg.* **14**, (1828) 485. — *Repert.* **29**, 261.
DELARIVE. *Ann. Chim. Phys.* **35**, (1827) 160; *Pogg.* **10**, (1827) 307; *Kastn. Arch.* **11**, 387.
BERZELIUS. *Pogg.* **14**, (1818) 164.
STAS. *Unters. über die Gesetze der chem. Proport. und über die Atomgewichte,* deutsch von ARONSTEIN. *Leipzig* **1867**.

Der Name Brom ist abgeleitet von bromos (βρῶμος), Gestank.

I. Geschichte. — Das *Brom* wurde 1826 von BALARD in der Mutterlauge des W. des Mittelmeeres entdeckt. Schon früher wurde es von JOSS (Februar **1824**, vgl. *J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 129) und LIEBIG beobachtet; ersterer hielt es aber für Se, letzterer für Chlorjod. Die ersten Untersuchungen über die Verbb. des Br wurden außer von BALARD hauptsächlich von SERULLAS (seit 1827) und LÖWIG (seit 1829) durchgeführt. Vgl. KOPP (*Geschichte der Chemie* **3**, (1845) 372).

Die *Bromwasserstoffsäure, Unterbromige Säure* und *Bromsäure* wurden zuerst von BALARD erhalten. Die Existenz der *Unterbromsäure* (KÄMMERER) ist fraglich. Von A. H. RICHARDS wurde (1906) die B. von *„Bromiger Säure"* beobachtet. Die von KÄMMERER (1863) erhaltene *Überbromsäure* existiert nach späteren Untersuchungen nicht. — Die Existenz des von MILLON (1838) beschriebenen *Bromstickstoffs* ist fraglich. *Hydrazinmonobromid* und *Hydrazindibromid* wurden von CURTIUS u. SCHULZ (1890) dargestellt, *Ammoniumbromid* von BALARD, *Bromwasserstoffdi-, -tetra- und -heptammoniak* von TROOST (1881), *Ammoniumtribromid* von ROOZEBOOM (1881). Das *Nitrosylbromid* wurde von LANDOLT (1860) erhalten; die von diesem auch beschriebenen Verbb. *„Bromuntersalpetersäure"* und das *„Nitryltribromid"* existieren nach späteren Angaben nicht; ebenso ist die Existenz des von HASENBACH (1871) und HEINTZE (1871) angeblich dargestellten *Nitrylbromids* fraglich. Das normale *Hydroxylaminbromhydrat* und das *Dihydroxylaminbromhydrat* wurden von ADAMS (1902) dargestellt. Die B. von *Ammoniumhypobromit* wurde von SCHÖNBEIN (1861) beobachtet, *Ammoniumbromat* von LÖWIG dargestellt.

Schwefelmonobromid wurde schon von BALARD und LÖWIG erhalten, im reinen Zustand aber erst von RUFF u. WENZEL (1903) dargestellt. Die Existenz von *Schwefeldibromid* (LÖWIG) und *Schwefeltetrabromid* (MICHAËLIS) ist fraglich. *Thionylbromid* wurde zuerst von A. MICHAËLIS (1891) dargestellt. *Sulfurylbromid* (ODLING, 1854), *Sulfuryloxybromid* (*Bromsulfonsäure*) (AIMÉ) konnten bei späteren Untersuchungen nicht erhalten werden. *Bromschwefelstickstoff*

wurde von Clever u. Muthmann (1896), *Thiotrithiazylbromid* von Muthmann u. Seitter (1897), *Selenmonobromid* und *Selentetrabromid* von Schneider (1866) dargestellt (letzteres wurde schon von Serullas (1827) erhalten); die Existenz von *Selenoxybromür* (Schneider) ist fraglich. Die *Verbb.* SeO_2, *4HBr* und SeO_2,*5HBr* wurden von A. Ditte (1876), *Ammoniumselenbromid* von Muthmann u. Schäfer (1893) dargestellt. — *Bromtrifluorid* wurde von Lebeau (1905) erhalten. Das schon von Balard beschriebene *Chlorbrom* existiert nach neueren Untersuchungen nicht. *Thionylchlorobromid* wurde von Besson (1896), *Selentrichlorbromid, Selendichlordibromid* (?) und *Selenchlortribromid* wurden von Evans u. Ramsay (1884), die Verb. $NH_4Br,2SeO_2,2H_2O$ von Muthmann u. Schäfer (1893) dargestellt.

II. Vorkommen. — Kommt in der Natur nur in Verbb. vor, und zwar, von einer Beobachtung des Vorkommens von HBr abgesehen, ausschließlich in Form von Bromiden.

A. *Als Bromwasserstoff.* — Wurde von Matteucci (*Compt. rend.* **129**, (1899) 65) in den Emanationen der Fumarolen bei der Eruption des Vesuvs nachgewiesen.

B. *Als Bromide.* a) *In Mineralien, Wässern usw.* — Als Silberbromid (Bromyrit) mit 42.6%, als Silberchlorobromid (Embolit, Megabromit und Mikrobromit) mit 7.92 bis 33.82% Br in Chili, Mexiko, Honduras und zu Huelgoeth in der Bretagne. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **77**, (1811) 417; **79**, (1811) 164). Domeyko. Breithaupt, als Jodobromid (s. bei J, Vorkommen). — In den Phosphoriten gewisser Gegenden Frankreichs. Fr. Kuhlmann (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1678). — Im schlesischen Zinkerz in sehr kleiner Menge. Menzel u. Cochler (*Kastn. Arch.* **12**, 252; **13**, 336). — Ferner im Chilesalpeter. Grüneberg (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 172). — Nach Duflos (*N. Br. Arch.* 49, 29; *J. B.* **1847/48**, 379) in den schlesischen Steinkohlen, nach Mène (*Compt. rend.* **30**, 612; *J. B.* **1850**, 268) im Ammoniakwasser der Gasanstalten, nach Merck (*Repert.* **31**, 454) und Geiger zuweilen im käuflichen Salmiak. — Br- (neben J-) Verbb. fanden sich unter den Fumarolenprodd. der Vesuveruption im Jahre 1895. Mateucci (*Rendic. Accad. Napoli* [3a] **3**, 151; *C.-B.* **1899** II, 491). — Ferner in Mineralwässern, Salzsolen, im Seewasser, häufig im Steinsalz und in den Staßfurter Salzen. Nach E. Pfeiffer (*Handb. d. Kaliindustrie, Braunschweig* **1887**, S. 318) kommt das Br in der Natur fast nur in Form des $MgBr_2$ als Begleiter des $MgCl_2$ vor. — Der natürlich vorkommende Carnallit ist eine isomorphe Mischung, in der ein Teil des K durch NH_4, Rb und Cs, ein Teil des Cl durch Br ersetzt ist; der Rohcarnallit enthält 0.15% bis 0.25% Brom. K. Kubierschky (*Die deutsche Kaliindustrie, Halle a. S.* **1907**, S. 60).

Bromhaltige Salzsolen und Mineralwässer (alphabetisch): Aachen (Schwefelquellen), Liebig (*J. B.* **1851**, 651); Abtenau (St. Rupertusquelle), E. Ludwig, Panzer u. Zdarek (*C.-B.* **1907** I, 61); Albona, Raggazzini (*J. Chim. méd.* **11**, (1835) 360); Alexisbrunnen von Alexisbad, Bley; Allendorf a. d. Werra, E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **18**, 187; *J. B.* **1881**, **1444**); Apatovac, Kroatien, E. Ludwig (*J. B.* **1880**, 1528, **1881**, 1447); Anderton in Cheshire, Northcote (*J. B.* **1857**, 727); Baden im Kanton Aargau, Löwig; Balaruc, Figuier u. Mialhe (*J. B.* **1847** u. **1848**, 1006); Bassen in Siebenbürgen, Folberth (*J. B.* **1855**, 844); Beringer Bad am Harz, Bley (*Br. Arch.* **25**, 67); Bex in der Schweiz, Morin (*J. Pharm.* **27**, 84); Blèville, E. Marchand u. Leudet (*J. B.* **1860**, 838); Bocklet (Stahlquelle), Kastner (*Kastn. Arch.* **12**, 256); Bosnien (Mineralquellen), E. Ludwig (*J. B.* **1888**, 2633, **1890**, 2666); Bourbonne, Desfosses (*J. Pharm.* **13**, 252 u. 533), Figuier u. Mialhe (*J. B.* **1847** u. **1848**, 1006); Burtscheid, Wildenstein (*J. B.* **1862**, 810); Caledoniaquelle, Canada, Sterry Hunt (*J. B.* **1850**, 629); Casteggio, Italien, A. u. G. de Negri (*Gazz. chim. ital.* 8, 120; *J. B.* **1878**, 1311); Ceneda, Provinz Treviso (St. Gotthardsquelle), Bizio (*J. B.* **1860**, 837); Cheltenham (Pitvillewasser und Royal Old Wells), Abel u. Rowney (*J. B.* **1847** u. **1848**, 1010); Christian Malford bei Chippenham, A. W. Hofmann (*J. B.* **1860**, 842); Colberg (Sole), Bauck (*J. B.* **1860**, 831); Csiz in Ungarn, Felix (*J. B.* **1863**, 894); Darkau (Schlesien), E. Ludwig (*Min. Mitt.* **1876**, 119; *J. B.* **1877**, 1385); Dessa Molong auf Java, v. Baumhauer (*J. B.* **1862**, 821); Drohobycz in Galizien, Torosiewicz (*Repert.* **34**, 8; **36**, 169); Druskeniki, Rußland, Bjiörklund u. Casselmann (*J. B.* **1867**, 1043); Dürrenberg, Meissner (*Schw.* **48**, (1826) 253); Scharf (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 1); Dürrheim, Fromherz, Walchner (*Schw.* **48**, (1826) 253); Egestorffshall bei Hannover (Sole), Lenssen (*J. B.* **1860**, 831); Eilsen (Julianen- u. Georgenbrunnen), R. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 287); Ems (Felsenquelle Nr. 2), Fresenius (*J. B.* **1866**, 991); Fachingen, Fresenius (*J. B.* **1867**, 1034); Frankenhausen in Thüringen (Sole), Kromayer (*J. B.* **1863**, 890); Friedrichshall (Bitterwasser), Liebig (*J. B.* **1847/48**, 1003); Gazost in den Pyrenäen, O. Henry (*J. B.* **1857**, 726); Gmunden (Hallstädter Sole), v. Erlach; Godelheim, Himly; Göppingen (Staufenbrunnen), H. Fresenius (*C.-B.* **1903** II, 1347); Göttingen (Rohns' Sole), A. Pflughaupt (*Dissert., Göttingen* **1863**); Grindbrunnen bei Frankfurt a. M., R. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 400; *J. B.* **1875**, 1287); Hall in Österreich (Kropfwasser), Holger; Hall bei Kremsmünster in Österreich, Netwald (*J. B.* **1853**, 711); Hall in Tirol (Sole), Ludwig (*Z. Phys. Math.* **2**, 417); L. Barth (*J. B.* **1866**, 993); Halle an der Saale (Sole), Meissner (*Schw.* **48**, (1826) 109); Hallstadt in Oberösterreich (Sole), Schrötter (*J. B.* **1860**, 836); Hambach, Kastner;

Harrogate (Schwefelquelle), T. E. THORPE (*Phil. Mag.* [5] **2**, 50; *J. B.* **1876**, 1305); Heilbrunn in Oberbayern (Adelheidsquelle) FUCHS, BAUER, PETTENKOFER (*J. B.* **1851**, 654), EGGER (*J. B.* **1881**, 1443); Heldrungen in Thüringen (Sole), BLEY (*J. B.* **1863**, 890); Hingham in Nordamerika, HAYES; Homburg v. d. Höhe, LIEBIG (*Ann.* **42**, (1842) 145), (großer Badebrunnen) MATTHIAS, (Kaiserbrunnen) J. HOFFMANN (*J. B.* **1856**, 771), FRESENIUS, (Ludwigsbrunnen, Elisabethenquelle), FRESENIUS (*J. B.* **1863**, 886; **1864**, 887); Hubertusbrunnen, BAUER; Ischl (Sole), v. ERLACH; Jahorowitz in Mähren, EHRMANN (*J. B.* **1850**, 624); Jaxtfeld, FROMHERZ (*Schw.* **48**, (1826) 253); Kamschatka, C. SCHMIDT (*J. B.* **1885**, 2320); Karlsbad, PLEISCHL (*Z. Phys.* **4**, 93); GÖTTL (*J. B.* **1856**, 772); Karlshafen (Sole), SOMMER (*J. B.* **1858**, 795); Kaukasische Mineralwässer, BARZILOWSKI (*Ber.* **17**, (1884) 183); Kempten (Salzbrunnen), VOGEL; Kenahwa in Nordamerika, EMMET; Kiedricher Sprudel, H. FRESENIUS (*C.-B.* **1900** II, 820); Kissingen (Rakoczy und Pandur), FICINUS (*J. prakt. Chem.* **5**, (1835) 321); LIEBIG (*J. B.* **1856**, 766) u. a.; Kösen, MEISSNER (*Schw.* **48**, (1826) 253); Krankenheil bei Tölz, FRESENIUS, WITTSTEIN (*J. B.* **1853**, 709); Kreuznach (Karlshaller Brunnen und Eisenquelle), OSANN, (Theodorshaller Sole) LIEBIG (*Schw.* **48**, (1826) 106); Lavey, BAUPP; Lilla Edet in Schweden, BERLIN (*J. B.* **1865**, 939); Louisville in Kentucky (artesischer Brunnen), J. L. SMITH (*J. B.* **1859**, 848); Lüneburg (Sole), STROMEYER, A. PFLUGHAUPT; Luhatschowitz in Österr.-Schlesien, PLANIOWA, FERSTL (*J. B.* **1853**, 712); Marienbad, KERSTEN; Marston in Cheshire, NORTHCOTE (*J. B.* **1857**, 727); Medelin, Antioquia, BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **78**, 453, 526, 593; *J. B.* **1874**, 1337); Mergentheim, LIEBIG (*J. B.* **1857**, 766); Mondorff bei Luxemburg, VAN KERCKHOFF (*J. B.* **1847/48**, 1003); Monfalcone bei Triest, v. HAUER (*J. B.* **1858**, 797); Nauheim (Sole), TÜNNERMANN (*Schw.* **49**, (1827) 249); (Solsprudel) BROMEIS (*J. B.* **1847/48**, 1001); Neuhaus (Solbad an der Saale), STREBER; Niederbronn im Elsaß, FIGUIER u. MIALHE (*J. B.* **1847/48**, 1006), KOSMANN (*J. B.* **1850**, 627); Niederselters, FRESENIUS (*J. B.* **1867**, 1034); Oberbrunnen zu Salzbrunn, Schlesien, R. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, 310; *J. B.* **1882**, 1628); Öynhausen bei Rehme (Thermalsole), G. BISCHOFF (*J. B.* **1854**, 761); Offenau, FROMHERZ (*Schw.* **48**, (1826) 253); Offenbach (Kaiser-Friedrichs-Quelle), C. RÜGER (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1124); Orb in Unterfranken, RUMMEL (*J. B.* **1856**, 769), SCHERER (*J. B.* **1857**, 722); St. Petersburg (artes. Brunnen), H. STRUVE (*J. B.* **1865**, 939); St. Pietro dell'Emilia, GARELLI u. GORNI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 233; *C.-B.* **1904** I, 1423); Psekoup, Rußland, STACKMANN (*J. B.* **1885**, 2319); Püllnaer Bitterwasser, FICINUS (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 193); Purton in Wiltshire, VÖLCKER (*J. B.* **1861**, 1111); Pyrmont, STROMEYER, FRESENIUS (*J. B.* **1856**, 929); Rappenau (Sole), GEIGER (*Mag. Pharm.* **16**, 207; **17**, 57), FROMHERZ (*Schw.* **48**, (1826) 253); Rehme, ASCHOFF (*Br. Arch.* **20**, 148); Reichenhall in Oberbayern (Sole), BUCHNER JUN. (*J. B.* **1850**, 623), LIEBIG (*J. B.* **1866**, 991); Ronneby in Schweden, HAMBERG (*J. B.* **1860**, 842); Rosenheim, A. VOGEL; Rotenfels, WALCHNER (*Mag. Pharm.* **17**, 56); Roy, Österr.-Schlesien, GLÄSER u. KALMANN (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 447); Saidschütz (Hauptquelle), BERZELIUS; Sales in Piemont, FERRARIO, BIZIO (*J. B.* **1860**, 838); Salins im Juradepartement (Sole), DESFOSSES (*J. Pharm.* **13**, 252 u. 533), REVEIL (*J. B.* **1861**, 1108); Salsomaggiore, NASINI u. ANDERLINI (*Gazz. chim. ital.* **30** I, 305; *C.-B.* **1900** I, 1239); Salzbrunn bei Kempten, LIEBIG (*J. B.* **1858**, 795); Salzderhelden, Salzgitter (Sole), STROMEYER; Salzhausen, SONNE u. RÜCKER (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 212); Salzschlirf bei Fulda, LEBER (*J. B.* **1849**, 614); Salzuflen, BRANDES (*Br. Arch.* **20**, 145); Sandefjord in Norwegen, A. u. H. STRECKER (*J. B.* **1854**, 770); Saxon in Wallis nach O. HENRY (*J. B.* **1856**, 774); Schlangenbader Quellen, R. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 306; *J. B.* **1878**, 1298); Schönebeck (Sole), HERMANN (*Schw.* **49**, (1827) 101); Schafani (Thermalquelle), PATERNÒ (*Gazz. chim. ital.* **21** b, 40; *J. B.* **1891**, 2619); Shotley Bridge, H. PEILE (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 14; *J. B.* **1888**, 2668); Soden in Nassau (versch. Quellen), CASSELMANN (*J. B.* **1861**, 1095); Soden im Spessart, MOLDENHAUER (*J. B.* **1856**, 769); Spalato in Dalmatien, VIERTHALER (*J. B.* **1867**, 1040); St. Leonquelle in Ostkanada (u. artesischer Brunnen in Sheboygan, Wisconsin), CHANDLER u. CAIRUS (*J. B.* **1876**, 1309); St. Moritz, Oberengadin (Eisensäuerling) u. andere Quellen im Unterengadin (Schweiz), HUSEMANN (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 97; **7**, 204; *J. B.* **1875**, 1291); TREADWELL (*Arch. Pharm.* [3] **26**, 314; *J. B.* **1888**, 2665); BOSSHARD (*J. B.* **1892**, 2689); Staraja Russa, C. SCHMIDT (*J. B.* **1854**, 772); Starasol in Galizien, TOROSIEWICZ (*Repert.* **34**, 8); Stolypin in Rußland, C. SCHMIDT (*J. B.* **1867**, 1042); Sülbeck, STROMEYER (*Schw.* **49**, (1827) 249); Sülz in Mecklenburg, VIRCK (*J. B.* **1862**, 813), F. KOCK (*Arch. Pharm.* [3] **8**, 509; *J. B.* **1876**, 1300); Sülze bei Celle, KRAUT; Suhl, Ottilienquelle (Thüringen), E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **27**, 645; *J. B.* **1889**, 2631); Sulz bei Güssing, Ungarn (Vitaquelle), E. LUDWIG, PANZER u. ZDAREK (*C.-B.* **1906** I, 1903); Syrakuse am Onondagasee, GÖSSMANN (*J. B.* **1866**, 1001); Sztojka in Siebenbürgen, J. WOLFF (*J. B.* **1867**, 1039); Tarentum in Pennsylvanien (Bohrloch), STIEREN (*J. B.* **1861**, 1112); Varennes in Kanada, STERRY HUNT (*J. B.* **1851**, 670); Warmbrunn, Schlesien (Thermen), TH. POLECK (*J. B.* **1885**, 2316); Weilbach in Nassau, WILL (*J. B.* **1851**, 651), FRESENIUS (*J. B.* **1861**, 1093); Werl in Westfalen, KERSTEN (*Schw.* **49**, (1827) 490); Westerland auf Sylt (Stahlquelle), HÜBENER (*J. B.* **1890**, 2664); Wiesbaden (Kochbrunnen), KASTNER (*Kastn. Arch.* **9**, 383), LADE (*J. B.* **1847/48**, 1004), FRESENIUS (*J. B.* **1850**, 623); ver-

schiedene andere Wiesbadener Quellen, CARL, KERNER (*J. B.* **1857**, 721), VOLLBRACHT u. a. (*J. B.* **1859**, 835), R. FRESENIUS (*J. B.* **1888**, 2668); Wheelock in Cheshire, NORTHCOTE (*J. B.* **1857**, 727); Wildegg, BAUER, LÖWIG; Wimpfen, FROMHERZ, KASTNER; Winsford in Cheshire, NORTHCOTE (*J. B.* **1857**, 727).

Nach E. MARCHAND (*J. Pharm.* [3] **17**, 356; *J. B.* **1850**, 267) im Trinkwasser von Fécamp, und, gleichfalls neben Jod, im Regen und Schneewasser (*Compt. rend.* **31**, 495; *J. B.* **1850**, 269). S. auch MARTIN (*Compt. rend.* **37**, (1853) 487); BARRAL (*Compt. rend.* **34**, (1852) 283, 824; **35**, (1852) 425).

Bromgehalt von Seewasser: Wasser des Mittelländischen Meeres, BALARD; aus dem Meerbusen von Triest, SPECZ (*Pogg.* **10**, (1827) 510); Nordseewasser, STROMEYER (*Schw.* **49**, (1827) 240); Ostseewasser, WÖHLER u. KINDT (*Pogg.* **10**, (1827) 509); KASTNER; aus dem Kanal, DAUBENY. Das Wasser des Toten Meeres, in welchem schon HERMBSTÄDT (*Pogg.* **8**, (1826) 476), C. G. GMELIN (*Mag. Pharm.* **17**, 57) und später viele andere Br fanden, enthält nach TERREIL (*Compt. rend.* **62**, 1329; *J. B.* **1866**, 985) an der Oberfläche von 0.0176 bis zu 0.4568 % wechselnde Mengen, in einer Tiefe von 300 Metern 0.7093 % Br. Nach H. FLECK (*C.-B.* **1881**, 27; *J. B.* **1881**, 1442) enthält das W. des Toten Meeres 5.024 g NaBr im Liter. Im übrigen weisen die Analysen der Seewassers, einerlei wo geschöpft, einen Bromgehalt auf, dessen Menge nach v. BIBRA (*Ann.* **78**, 90; *J. B.* **1850**, 620) im Stillen und Atlantischen Ozean im Mittel 0.04 % NaBr entspricht. Nach REGNAULT enthält das Meerwasser im Mittel 0.06 % $MgBr_2$; das W. des Toten Meeres enthält nach BOUSSINGAULT 1.45 % $MgBr_2$. Vgl. E. PFEIFFER (*Handb. d. Kaliindustrie, Braunschweig* **1887**, S. 51). Nach BERGLUND (*Ber.* **18**, (1885) 2888), welcher Seewasser aus verschiedenen Meeren untersuchte, sind auf 100 g Cl 330 bis 340 mg Br enthalten. — Über das Vorkommen von Br in W. des Issyk-Kul-Sees, des Kukunorsees, des Salzsees von Iletzk, des Barchatowbittersees s. C. SCHMIDT (*Bull. Acad. Pétersb.* **28**, 234, 1, 217, 223; *J. B.* **1882**, 1624, 1625; **1877**, 1375), im W. von Seen in der Mongolei und Tibet, C. SCHMIDT (*J. B.* **1886**, 2320).

Über den Br-Gehalt einer Sole beim Kaspisee s. PLOHN (*J. B.* **1879**, 1271), das W. aus der Kohlengrube von Roundwood s. CLEEVS u. PLATTS (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 729; *J. B.* **1888**, 2670). — Nach MARCHAND (*Compt rend.* **31**, (1850) 495) sollen die meisten Gewässer Spuren von Br (und J) enthalten.

b) *Im pflanzlichen und tierischen Organismus.* — Alle Seegewächse des Mittelländischen Meeres, sowie der Varec, enthalten Brom, BALARD; auch die Seepflanzen an der holländischen Küste. SARPHATI (*Repert.* **59**, 314). Die Asche von *Fucus crispus* enthält Br, FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* **3**, 116); die von *Fucus vesiculosus* 0.682 % Br. MARSSON (*N. Br. Arch.* **66**, 281; *J. B.* **1851**, 320). — Über das Vorkommen von Br in Süßwasserpflanzen s. ZENGER (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 137; *J. B.* **1876**, 187). — Auch in Seetieren findet sich Br, namentlich in *Janthina violacea*, BALARD; in mehreren Arten von *Rhizostoma* und *Cyana*, in *Asterias rubens*, *Crognon vulgaro*, *Mytilus edulis* und *Pleunorectes Flesus*, in welchem viel mehr Br als J vorhanden ist, SARPHATI; im Meerschwamm, HERMBSTÄDT, JONAS (*Br. Arch.* **21**, 45), NADLER (*J. B.* **1862**, 64), und im Schwammstein. HERMBSTÄDT (*Pogg.* **10**, (1827) 627). Auch gesalzene schottische Heringe, JONAS (*Ann.* **26**, (1838) 346) und Lebertran enthalten Br. — Desgleichen die Oscillarien aus den Thermen von Dax. MEYRAC (*Compt. rend.* **30**, 475; *J. B.* **1850**, 268). — Nach GRANGE (*Compt. rend.* **34**, 332; *J. B.* **1852**, 342) findet sich Br im normalen menschlichen Harn. Nach einer Untersuchung von E. PŘIBRAM (*Z. physiol. Chem.* **49**, 457; *C.-B.* **1907** I, 179) finden sich im Gehirn, der Leber, der Milz, der Schilddrüse des Menschen irgend größere Mengen von Bromverbb. nicht vor.

III. Bildung und Darstellung. — Aus der von den kristallisierbaren Salzen möglichst befreiten Mutterlauge, entweder des Seewassers, der Staßfurter Kalisalze, oder ähnlicher bromhaltiger Flüssigkeiten. — **A. *Flüssiges Brom.*** a) *Laboratoriumsmethoden.* (*Zur Auffindung des Broms geeignet.*) α) *Durch Zersetzung mittels Chlor.* — Man leitet durch die Fl. so lange Chlorgas, als die gelbe Färbung derselben noch zunimmt, wobei man einen Überschuß von Cl, welcher Chlorbrom bilden würde, vermeidet. Man schüttelt die Fl. mit Ae., welcher sich durch Aufnahme von Br hyazinthrot färbt, dekantiert ihn, entzieht ihm durch Kalilauge das Br, dampft die Fl., welche KBr u. $KBrO_3$ enthält, zur Trockne ab (glüht den Rückstand, um zugleich gebildeten Bromkohlenstoff zu zerstören, LÖWIG), mengt den Rückstand mit Braunstein, destilliert ihn mit H_2SO_4, welche mit dem halben Gewicht W. verd. ist, in eine Vorlage, in deren W. der Hals der Retorte taucht, trennt das Br von der darüberstehenden wss. Fl. und entwässert es völlig durch Dest. über $CaCl_2$. BALARD. — Enthält die Fl., aus der das Br ab-

geschieden werden soll, zugleich ein Jodid, so hat man zuerst durch ein Cuprosalz das J als CuJ zu fällen. BALARD. Vgl. auch die Trennungsmethoden von Br und J, sowie die Darst. von reinem Br bei Reinigung, S. 224.

β) *Sonstige Bildungsweisen.* — Über die B. von Br bei der Belichtung von AgBr s. ABNEY (*C.-B.* **1884**, 544; *J. B.* **1884**, 1892). — Über die Entw. von Br aus $RaBr_2$ s. BELLINI u. VACCARI (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 57; *C.-B.* **1905** II, 1077). — Uranylbromid, UO_2Br_2, spaltet sich glatt beim Erhitzen unter Abgabe von Brom. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend* **135**, (1902) 900).

b) *Technische Darstellung.* — In Deutschland wurde Br früher als Nebenprod. der Salinen zu Kreuznach, Neusalzwerk bei Minden und Schönebeck, sowie auf der Insel Wangerooge aus der Mutterlauge des Nordseewassers gewonnen. Später wurde Br (besonders in Frankreich und England) aus Tangaschen gewonnen, bis sich schließlich in den Salzsolen im südlichen Ohio und in Westvirginien und einige Jahrzehnte darauf in den Abwässern der Staßfurter Kaliindustrie ein viel bromreicheres Ausgangsmaterial bot. Die Bromfabrikation aus amerikanischen Salzsolen datiert von 1846 und wurde durch D. DAVID ALTER zu Freeport begründet. In Deutschland begann FRANK 1865 die Bromfabrikation. Die als Rohmaterial verwendete Endlauge der KCl-Fabrikation hat 35.5° Bé und enthält 0.28 bis 0.32% $MgBr_2$, also auf den cbm 3.5 kg Brom. M. SCHLÖTTER (*Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod, Halle a. S.* **1907**, S. 2 ff.). Vgl. auch E. PFEIFFER (*Handb. d. Kaliindustrie,* **1887**, S. 320); KUBIERSCHKY (*Die deutsche Kaliindustrie, Halle a. S.* **1907**, S. 60 ff.).

1. *Periodische Dest. mit Braunstein und Schwefelsäure* (*oder HCl*). — Man entwickelt das Br in der Mutterlauge selbst, indem man sie mit Braunstein und HCl, oder mit Braunstein und H_2SO_4 in einem Destillationsapparat erwärmt. Das übergehende Br wird unter W. aufgefangen, vom W. getrennt und durch Rektifikation vom zugleich gebildeten Chlorbrom, welches zuerst übergeht, sowie vom Bromkohlenstoff befreit, welcher sich in den letzten Anteilen des Destillats vorfindet. Zum Schutz für die Arbeiter läßt man die nicht verdichteten Bromdämpfe über Eisendrehspäne streichen, welche sie unter B. von, weiter zu verarbeitendem, Ferrobromid aufnehmen. — Enthalten die Lsgg. nicht mehr als 5% freie HCl oder entsprechend freie H_2SO_4, so wird durch Braunstein kein Cl, wohl aber, bei genügender Menge desselben, die Gesamtmenge des Br in Freiheit gesetzt. Ist aber bei größerem Säuregehalt aus den vorwiegend vorhandenen Chloriden örtlich Cl frei geworden, so zerlegt dieses das noch unzersetzt gebliebene Bromid, welchem es auf seinem Wege begegnet, unter B. von Chlorid und freiem Br. Staßfurter Fabrikationsmethode, im kleinen wohl zuerst von MOHR (*Ann.* **22**, (1837) 66) angewandt, welcher folgende Vorschrift gab: Man erhitzt etwa 4 Liter Kreuznacher Mutterlauge, 30 g Braunstein und 180 g konz. käufliche Salzsäure in einem kurzhalsigen Kolben mit Kühlrohr, bis die Dämpfe farblos erscheinen; mit dem Br geht zwar HCl, aber kein Cl über, weil die Fl. nicht konz. genug ist. — Da heute die Säureeinheit HCl erheblich billiger als H_2SO_4 ist, verwendet man vorteilhaft HCl an Stelle von H_2SO_4. Bei Anwendung des diskontinuierlichen Verfahrens wird etwa das 7- bis 10fache der theoretischen Menge an Säure verbraucht und etwa das 3fache an Braunstein. Das gewonnene Rohbrom hat einen Chlorgehalt von 2% bis 4%; die Ausbeute beträgt nur etwa 85%. K. KUBIERSCHKY (*Die deutsche Kaliindustrie, Halle a. S.* **1907**, S. 63).

2. *Kotinuierliche Destillation.* — Statt der periodischen Dest. der Lauge mit Braunstein und H_2SO_4 wird die Bromgewinnung in Staßfurt vorteilhaft auch im ununterbrochenen Betriebe, durch Einleiten von Chlorgas in die bromhaltige Lauge durchgeführt. Die Chlordarst. wurde also von der Br-Gewinnung getrennt. S. FRANK (*D. R.-P.* 2251), R. MÜLLER u. H. BÖCKEL (*D. R.-P.* 7743), G. BORSCHE (*Dingl.* **235**, (1880) 53, **237**, (1880) 233; *D. R.-P.* 9353), VEREINIGTE CHEMISCHE FABRIKEN ZU LEOPOLDSHALL (*D. R.-P.* 19780). Vgl. SCHLÖTTER (a. a. O., S. 7); A. FRANK (*Chem. Ind.* **1**, (1878) 329); MÜLLER u. BÖCKEL (*Dingl.* **235**, (1880) 53); PFEIFFER (a. a. O., S. 326). — In einem „Regenturm“ von Sandstein, der mit Chamottezylindern gefüllt ist, rieselt fein verteilt die $MgCl_2$-Lauge herab, während von unten kontinuierlich Chlorgas eintritt. —

Die Rektifikation des Rohbroms erfolgt durch Dest. über Eisenbromür. Wegen der großen Giftigkeit der Bromdämpfe müssen die Räume eine gute Ventilation besitzen.

3. *Spezielle Methoden.* — α) Nach F. Blau (*D. R.-P.* 89434 (1895); *J. B.* **1896**, 354) wird das aus bromhaltigen Fll. freigemachte Br in organische Verbb. geleitet. Diese werden dann mit W. im Druckkessel oder mit überhitztem Wasserdampf zersetzt.

β) Das Br wird durch eine abzumessende, also genau regulierbare Menge fl. Chlor freigemacht. Man versetzt ein gemessenes Laugenquantum, dessen Bromgehalt bestimmt wurde, mit der zum Freimachen des Br nötigen Menge Cl. 1 Liter Cl (D. 1.33) entspricht 3 kg Br. Das freigewordene Br wird dann mit Dampf abgetrieben. Salzbergwerk Neu-Stassfurt (*D. R.-P.* 105822 (1898); *J. B.* **1899**, 405; *C.-B.* **1900** I, 445).

γ) Um in die $MgCl_2$-Lsg. nicht Zusätze zu bringen, welche die Weiterverwertung derselben erschweren, wird zur Darst. von Br aus Carnallitmutterlaugen Magnesiableichflüssigkeit verwendet, wie sie durch Einw. von Cl auf in W. verteilte Magnesia gewonnen wird. Nach Zusatz der Bleichlauge zu der Endlauge wird HCl zugefügt und im Wasserdampfstrom destilliert. Salzbergwerk Neu-Stassfurt (*D. R.-P.* 46320 (1888); *J. B.* **1889**, 2645).

δ) Um aus den amerikanischen Solen Br rein abzuscheiden, verwendet Betts (*Monit. scient.* [4] **16**, (1902) I, 25; *C.-B.* **1902** I, 295) die Rk. $6Br + C_6H_5OH = 3HBr + C_6H_2Br_3(OH)$. Aus dem Tribromphenol kann durch Zersetzung mittels Fe und H_2SO_4 $FeBr_2$ (oder Alkalibromid) gewonnen werden. Bei der Durchführung des Prozesses wird ein Teil der Lauge mit Cl versetzt (oder Cl elektrolytisch erzeugt), ein anderer Teil mit der entsprechenden Menge Phenol versetzt und die beiden Lsgg. dann gemischt.

ε) Nach Pietrusky (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 85) wird in Amerika die bromhaltige Mutterlauge der NaCl-Gewinnung nach der Konzentration in steinernen Retorten mit H_2SO_4 und $KClO_3$ erhitzt. Das freigemachte Br wird abdestilliert.

4. *Elektrolytische Darstellung.* — *Literatur:* M. Schlötter (*Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod, Halle a. S.*, **1907**). — Die elektrolytische Bromabscheidung muß in der Hauptsache als eine primäre Wirkung des Stroms angesehen werden, denn die Zersetzungsspannung des $MgBr_2$ liegt um 0.37 Volt niedriger wie die des in der Lauge noch vorhandenen Chlorids. Ist das Verhältnis von Cl:Br = 1:0.05, so erfolgt nach den Untersuchungen von E. Bose (*Z. Elektrochem.* **5**, (1898) 159) zuerst Bromabscheidung. Während es bei den rein chemischen Bromdarstellungsverfahren in der Technik nie gelingt, Rohbrom unter 1.2% Cl-Gehalt herzustellen, enthält nach Kossuth (*D. R.-P.* 103644 (1897); *J. B.* **1899**, 404) das von ihm elektrolytisch gewonnene Rohbrom nur 0.4% Cl. Dies wäre nicht möglich, wenn die elektrolytische Bromabscheidung ein sekundärer Vorgang wäre, der sich vom rein chemischen durch nichts unterscheidet. M. Schlötter (a. a. O., S. 10 ff.). Bei der elektrolytischen Bromgewinnung kommt als weiteres günstiges Moment hinzu, daß das Entladungspotential von Bromionen bei gleichen osmotischen Drucken niedriger als das der Chlorionen ist, so daß ihre Abscheidung ohne Mitentladung von O vor sich gehen kann, wodurch also die Primärbildung von Bromat und Hypobromit ausgeschlossen ist. Die Elektrolyse wird mit oder ohne Diaphragmen durchgeführt. Der Verlust an Br durch B. von Halogensauerstoffsalzen beträgt 2 bis 4% des in 1 cbm enthaltenen Br bei der Arbeitsweise in Deutschland ohne Anwendung von Diaphragmen. Bei der Verarbeitung der amerikanischen Solen, die größtenteils Alkalichloride und den 10- bis 15fachen Bromgehalt der in Deutschland verarbeiteten Laugen enthalten, ist die Anwendung von Diaphragmen notwendig. Man verwendet bei der elektrolytischen Bromgewinnung Kohlenelektroden und erhält dabei zunächst nur eine geringe

Stromausbeute, welche bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen mit der Dauer der Elektrolyse wächst und einem Maximalwert zustrebt. Ist dieser erreicht, so bleibt von da an die Ausbeute konstant. SCHLÖTTER.

Die älteren Verfahren von HÖPFNER (*D. R.-P.* 30222 (1884) und NAHNSEN (*D. R.-P.* 53395 (1889) haben für die technische Bromgewinnung keine Bedeutung. — Über das früher angewendete Verfahren der ALKALIWERKE WESTEREGELN machte WÜNSCHE (*Jahrb. f. Elektrochem.* **7**, (1899) 347) eingehende Mitteilungen: Die elektrolytischen Apparate wurden kontinuierlich mit auf 80° erwärmter Lauge beschickt und die aus den Anodenräumen austretende, freies Br enthaltende Lauge wurde in Kolonnenapparaten durch entgegenströmenden Dampf von Br befreit. Die noch etwas Br enthaltende, heiße Lauge passierte die Kathodenräume, löste das an den Kathoden abgeschiedene $Mg(OH)_2$ und wurde alkalisch, ging dann durch einen kupfernen Gegenstromapparat und gab ihre Wärme an frische, in die Anodenräume fließende Endlauge ab. Es wurde vorteilhaft mit Diaphragmen gearbeitet und eine Stromausbeute von 68 bis 70% der theoretischen Ampèreleistung erzielt. WÜNSCHE. Vgl. SCHLÖTTER.

Nach dem Verfahren von KOSSUTH (*D. R.-P.* 103644 (1897); *J. B.* **1899**, 404) wird ohne Diaphragmen in ähnlichen Apparaten, wie sie zur Darst. von Bleichflüssigkeiten verwendet werden, gearbeitet. Das Verfahren ist ein kontinuierliches und wird in zwei Werken durchgeführt. Die Lauge tritt mit einer Temp. von 55° bis 60° in das Bad ein; die Vorwärmung erfolgt wieder durch die entbromte Lauge. Die Abtreibung des Br erfolgt in einem mit Thonkugeln gefüllten Sandsteinturm. Der Chlorgehalt des Rohbroms beträgt 0.4 bis 0.6%. Die Stromausbeute beträgt im Dauerbetrieb durchschnittlich 40%. SCHLÖTTER (S. 21). — Nach dem Verfahren von MEHNS (*D. R.-P.* 134.975 (1902); *C.-B.* **1902** II, 1083) werden filterpressenartig angeordnete Elektroden, welche durch Diaphragmen voneinander getrennt sind, angewendet. Die Diaphragmen sind unten, die Elektroden oben mit Durchlässen für den Elektrolyten versehen, so daß derselbe, im Zickzack auf und absteigend, den Apparat durchfließt. Durch eine nach oben gerichtete Durchbrechung der Elektroden entweicht der H, welcher das ausgeschiedene $Mg(OH)_2$ mitreißt. — Bei dem Verfahren von PEMSEL (*D. R.-P.* 145879 (1903); *C.-B.* **1903** II, 1035) wird ein kleiner (etwa der fünfzigste) Teil der Endlaugen der KCl-Fabrikation elektrolysiert und nun die freies Cl enthaltende Lauge zu dem anderen Teile der frischen Lauge zugegeben. Da kein überschüssiges Cl vorhanden ist, bildet sich kein Chlorbrom, wodurch die Bromausbeute erhöht werden soll. — DOW (*D. R.-P.* 6554) arbeitet mit Diaphragmen und treibt das Br aus den elektrolysierten Laugen mittels Luft ab. — Das Verfahren von RINCK (*D. R.-P.* 182298 (1906); *C.-B.* **1907** I, 1559) bezweckt bei der elektrolytischen Gewinnung von Br (und J) aus Endlaugen die elektrolytisch abgeschiedenen Halogene in den an Br bzw. an J armen Laugen so zu konzentrieren, daß die Reingewinnung daraus in leichter Weise bewerkstelligt werden kann. Die halogenhaltigen Ablaugen werden elektrolysiert und hierbei an einer aus konz. Halogensalzlösung, z. B. aus konz. Sole, bestehenden Anodenlösung vorübergeführt. Der Anodenraum des Bades wird mit starker Halogensalzlösung gefüllt und enthält eine Kohlenplatte als Anode. Der große Kathodenraum, durch den in langsamem Strome die zu verarbeitende Ausgangslauge hindurchfließt, ist von dem Anodenraum zweckmäßig durch ein ausgespanntes Asbesttuch getrennt und enthält die Kathoden aus Eisen. Die dünnere Kathodenlauge streicht über der Anodenlauge hinweg, ohne diese aufzurühren. Die mit Br genügend gesättigte Anodenlauge wird periodisch abgelassen und auf einem Wasserbade abgetrieben.

Über die technische Darst. von Br s. auch CHANDLER (*Chem. N.* **23**, (1871) 77; *J. B.* **1871**, 1009). — Über die Bromproduktion in den Vereinigten Staaten im Jahre 1906 s. MERILL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1783).

5. *Ältere Darstellungsverfahren.* — Man erhitzt die Chloride und Bromide enthaltende Fl. mit H_2SO_4, nicht bis auf 126°, wobei HCl, aber bei richtiger Behandlung fast gar keine HBr entweicht, läßt die Sulfate auskristallisieren und destilliert die rückständige Fl. mit Braunstein und H_2SO_4, wobei man auf 84 T. Solmutterlauge 40 T. Braunstein, 65 T. Kammersäure anwendet und 4 T. Br erhält. Schönebecker Verfahren. HERMANN D. ÄLTERE (*Schw.* **49**, (1827) 101; *Pogg.* **13**, (1828) 175; **14**, (1828) 625). M. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 285). — Früher kochte man zur Umwandlung von $MgBr_2$ in $CaBr_2$ die Mutter-

laugen (der Sole von Salins, DESFOSSES (*J. Pharm.* **13**, 252)) zunächst mit Kalkmilch, wohl weil man beim Abdampfen des $MgBr_2$ Verlust an HBr befürchtete. S. auch LÖWIG (a. a. O.). — LEISLER (*Mechan. Mag.* **1865**, 380; *J. B.* **1866**, 846) wendet statt des Braunsteins $K_2Cr_2O_7$ zur Abscheidung des Br an. Das Verfahren von PARAF u. WANKLYN s. *Bull. soc. chim.* [2] **7**, 89; *J. B.* **1867**, 900, vgl. auch bei Jod. — Enthalten Fll., wie die Mutterlaugen des Varecs, J und Br, so fällt man das J entweder durch Cl und destilliert die übrige Fl. mit Braunstein und konz. H_2SO_4, BARRUEL, BUSSY (*J. Pharm.* **23**, 19; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 251), oder man fällt das J durch nitrose Schwefelsäure, entfernt es durch Schütteln mit käuflichem Benzol von über 120° Sdp. und scheidet das Br aus der eingeengten Mutterlauge (*Rapp. de l'expos., Paris* **1868**, 7, 128) ab. — S. auch MICHELS (*Wagners Jahresber.* **1867**, 194).

Als Destillationsgefäße wurden von FRANK Steinkufen aus säurefestem Sandstein verwendet. Weniger harte Sandsteine wurden mit kochendem Teer behandelt; doch war dies wegen der bedeutenden Absorption des Br durch die Teerkohlenwasserstoffe nicht empfehlenswert. FRANK bediente sich später mit Vorteil der Thüringischen Schieferplatten. Als Kühlgefäß hat man gewöhnlich einen einfachen Holztrog, die Kühlschlange ist immer aus hartgebranntem Steingut, weil Blei von fl. Br viel stärker als von gasförmigem Br angegriffen wird. Das angesammelte Br wird mittels eines Hebers in Flaschen von 8 Liter übergezogen. PFEIFFER (a. a. O., S. 321 ff.).

c) *Reinigung.* — Bei der Darst. von Br aus Schönebecker Mutterlauge, auch aus Staßfurter Salzen, geht beim Rektifizieren nach dem Br ein schweres Öl über, welches durch Schütteln mit Kalilauge vom aufgelösten Br befreit und als farblose Schicht erhalten wird. Dieses Öl läßt bei −20° Bromoform auskristallisieren, die Mutterlauge, mit 94.12% Br, 0.44 H, 5.44 C, ohne konstanten Sdp., ist anscheinend ein Gemenge von Bromoform und Bromkohlenstoff. S. auch M. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 285; *Ann.* **95**, (1855) 211); POSELGER (*Pogg.* **71**, (1847) 297). Über das Vorkommen von Bromoform im käuflichen Brom s. auch S. REYMANN (*Ber.* **8**, (1875) 792). — Dem Brom beigemischtes Cl läßt sich nach BERZELIUS durch Waschen mit W. nur zum Teil entfernen. Um aus solchen (Chlorbrom enthaltenden) Gemengen das Br abzuscheiden, versetzt man mit überschüssigem Barytwasser, verdampft, erhitzt den trocknen Rückstand zum Glühen und zieht mit A. aus, welcher nur das $BaBr_2$ löst. S. PIRIA (*J. Chim. méd.* [2] **4**, (1839) 65); BERZELIUS (*Jahresber.* **16**, 278). — Nach ADRIANI (*J. Pharm. Chim.* [4] **11**, (1847) 20) wird mit W. gewaschen und Jod durch Stärkekleister entfernt. S. auch RAMSAY u. YOUNG (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 453). — Nach PHIPSON bildet auch Cyan eine Verunreinigung des Rohbroms. Vgl. SCHLÖTTER (a. a. O., S. 31).

STAS bereitete das zu den Atomgewichtsbestimmungen dienende Br durch Einw. von H_2SO_4 auf ein Gemenge, entweder von KBr und $KBrO_3$ oder von $BaBr_2$ und $Ba(BrO_3)_2$, destillierte, fing das Destillat in einer Lsg. von KBr oder $CaBr_2$ auf und fällte mit W., wobei etwa vorhandenes Cl (neben viel Br) im wss. Bromid gelöst bleibt. Zum Trocknen des Br dienen $CaBr_2$, P_2O_5, endlich noch geglühter und gepulverter Baryt, von welchem man das Br vor der Dest. abgießt. — Das im käuflichen Br vorhandene J wird bei Reinigung des KBr entfernt, indem man das unter das spez. Gew. des CS_2 verdünnte wss. KBr zu 1/4 mit Bromwasser vermischt bis zur Fällung und Wiederauflösung des J und bis die anfangs braune Lsg. durch B. von Bromjod blaß orangegelb geworden ist. Man setzt jetzt die übrigen 3/4 der KBr-Lsg. hinzu und nimmt das freigewordene J durch wiederholtes Schütteln mit CS_2 fort.

PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 45) destilliert käufliches Br über chlorfreiem MnO_2 bei 80° bis 90°, wäscht mit viel W., wiederholt diese Behandlung noch zweimal und rektifiziert dreimal über $CaCl_2$. Oder er verwandelt käufliches Br in $KBrO_3$, reinigt und glüht dieses und gewinnt das Br durch Dest. mit chlorfreiem MnO_2 und H_2SO_4. Das so gereinigte Br benutzte er zur Bestimmung des Siede- und Erstarrungspunktes: s. unten. — S. auch VAN DER PLAATS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, (1886) 34), dessen Methode von MEERUM-TERWOGT (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 203) etwas modifiziert wurde: Die Fl. wurde 3 Stunden mit destilliertem W. geschüttelt, hierauf mittels Scheidetrichter getrennt, das Br unter Zusatz von KBr-Lsg. und etwas Zn destilliert. Das unter W. gesammelte Br wurde nochmals destilliert, dann mit P_2O_5 stehen gelassen und wieder destilliert. MEERUM-TERWOGT.

Zur Darst. von reinem Br wird nach B. BRAUNER (*Monatsh.* **10**, (1889) 411) käufliches Br zunächst mit W. wiederholt gewaschen, hierauf in einer konz. Lsg. von $CaBr_2$ gelöst, aus dieser Lsg. durch viel W. gefällt, das nun chlorfreie Br nach dem Trocknen über $CaBr_2$ und CaO mit sublimiertem P_2O_5 wiederholt geschüttelt und im CO_2-Strome mittels eines Glasapparates destilliert. — Aus KBr wurde reines Br mit einem $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4-Gemisch abgeschieden, das destillierte Br in W. aufgefangen, gewaschen, über ein Gemisch von KBr, ZnO und W. rektifiziert, durch Schütteln mit $CaBr_2$ und CaO, sowie zuletzt BaO entwässert und dann destilliert. BRAUNER. S. auch H. JAHN (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **85**, (1882) 778);

TH. W. RICHARDS u. MERIGOLD (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 261); BAXTER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 382). — Über die Darst. von Brom aus Rückständen s. BOLAS u. GROVES (*J. B.* **1872**, 186).

In Staßfurt wird das Rohbrom mit KBr- oder $FeBr_2$-Lsg. geschüttelt und hierauf destilliert. Früher wurde die Dest. in gläsernen Retorten durchgeführt, jetzt werden Sandsteingefäße verwendet und mittels Dampf destilliert. Das erhaltene Br hat einen Gehalt von 0.00 bis 0.02 % Cl. SCHLÖTTER (a. a. O., S. 31). — Zur Entfernung des Cl aus Rohbrom läßt KUBIERSCHKY (*D. R.-P.* 174848 (1905); *C.-B.* **1906** II, 1092) dem in einem Rieselturm herabfließenden Rohbrom heißen Bromdampf entgegenströmen, wobei das Cl durch Bromdampf ausgetrieben wird. — Um bei der Reinigung durch Dest. das W. zurückzuhalten, fügte man früher festes $CaCl_2$ zu oder schüttelte vor der Dest. das Br mit diesem. PFEIFFER (a. a. O., S. 328). Vgl. oben PIERRE. — Zwecks Entfernung des W. kann man auch das feuchte Br mit konz. H_2SO_4 durchschütteln und dann nochmals destillieren. Vgl. HOLLEMANN (*Unorganische Chemie, Leipzig* **1906**, S. 64). — Nach K. KUBIERSCHKY (*Kaliindustrie* **1907**, S. 68) wird die Ausschüttelmethode heute nicht mehr geübt, wohl aber wird die Reinigung von Cl durch einfache Berührung mit Bromiden in seltenen Fällen praktisch ausgeführt, indem man das aus dem Bromapparat austretende Rohbrom unmittelbar durch Flaschen niedergehen läßt, die mit einer Bromidlsg. und mit einem geeigneten Füllmaterial (Glasperlen) angefüllt sind. Fast allgemein wird die Reinigung des Rohbroms durch Redestillation mit einem solchen Überschuß von gelösten Bromiden bewirkt, daß sicher die Gesamtmenge Cl des Rohbroms in Chlorid übergeführt werden kann. Als Bromidlsg. wird entweder Eisenbromid oder $CaBr_2$ angewendet. Zur Redestillation des Rohbroms mit Bromidlaugen dienen entweder Kessel aus Blei oder aus Thon, die in ein Wasser- oder Dampfbad eingebaut sind oder mit einer Innenheizung durch einströmenden Dampf ausgestattet sind.

d) *Aufbewahrung und Transport.* — Erfolgt in starken, weißen Glasflaschen, die von Br nicht angegriffen werden und $2^1/_2$ bis 3 kg fassen. Die gut schließenden Glasstöpsel werden mit einem Ring von Schellack umgossen, dann in Thonkitt eingehüllt und mit genäßtem Pergamentpapier überbunden. Je 4 bis 6 derartige Flaschen kommen in Papier umhüllt in eine Kiste, deren Zwischenräume dicht mit Sägemehl, Asche oder Kieselgur ausgefüllt werden. Zur Aufbewahrung des Broms dienen feuerfeste Räume; Bromfeuer kann nicht gelöscht werden. PFEIFFER (a. a. O., S. 329).

B. *Festes Brom.* — Wird durch Abkühlung des fl. Br bis zum Erstarrungspunkt (vgl. S. 227) erhalten. — Nach H. ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 25) kristallisiert aus einer sehr konz. Lsg. von Br in CS_2 beim Abkühlen auf —90° Br in feinen Nadeln aus. Dies wird von O. WICKEL (*Z. österr. Apothekerverein* **49**, 794; *J. B.* **1896**, 355) bestätigt.

IV. Physikalische Eigenschaften. A. *Flüssiges Brom.* a) *Farbe.* — Br ist neben Hg das einzige bei gewöhnlicher Temp. flüssige Element. — Sehr dünne Fl., bei auffallendem Lichte braunrot, fast schwarz, bei durchfallendem mit hyazinthroter Farbe durchsichtig. BALARD. Bei —20° merklich heller, bei —50° hellrotgelb. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 154). Bei 0° fast schwarz. J. D. VAN DER PLAATS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, 34; *J.-B.* **1886**, 329). — Größere Massen lassen das Tageslicht nicht durch, dagegen das Sonnen- und Kerzenlicht mit roter Farbe. LÖWIG. Stark erhitztes fl. Brom läßt weniger Licht durch als im gewöhnlichen Zustand. ANDREWS (*Chem. N.* **24**, (1871) 75).

b) *Geruch.* — Von sehr starkem und widrigem, dem Chlordioxyd etwas ähnlichem Geruche, der den Gegenständen, die der Dampf durchdringt, einige Tage anhaftet. LÖWIG.

c) *Dichte.* — $D.^0$ 3.1872, J. PIERRE, QUINCKE (*Pogg.* **135**, 642; *J. B.* **1868**, 20); 3.25 beim Schmp., QUINCKE; 2.966, BALARD; 2.98 bis 2.99 bei 15°, LÖWIG; $D._4{}^0$ 3.1875, VAN DER PLAATS; $D.^0$ 3.18828, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 18); D. beim Sdp. 2.9483, RAMSAY (*Ber.* **13**, (1880) 2146); 2.98218, THORPE.

d) *Siedepunkt.* — Verdampft schnell an der Luft. Sdp. 63°, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 5; *J. B.* **1847/48**, 63); 63° unter 759.7 mm Druck, STAS; 58° unter 760 mm, ANDREWS (*Pogg.* **75**, (1848) 501; *J. B.* **1847/48**, 88); 58.6 unter 760 mm, LANDOLT (*Ann.* **116**, (1860) 177); 47°, BALARD; 45°, LÖWIG; 59.27, THORPE; $Sdp._{751}$: 59.5 bis 59.75, BOLAS u. GROVES; $Sdp._{760}$: 63.05°, VAN DER PLAATS; $Sdp._{749}$: 58.4°, NADEJDIN (*Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 721); Sdp.: 63°, JAHN. Nach RAMSAY u. YOUNG ist, je nachdem das Brom über H_2SO_4 resp. Phosphorsäure getrocknet war, $Sdp._{749.8}$: 57.65 resp. $Sdp._{755.8}$: 58.85°; $Sdp._{771.2}$: 58.7°, MEERUM-TERWOGT. — Volumen beim Sdp.: 1.06911 (bei 0°: 1). THORPE.

e) *Bromdampf, Dampfdichte.* — Der Dampf ist gelbrot. MITSCHERLICH. Wird eine zur Hälfte mit Bromdampf gefüllte, dann zugeschmolzene Röhre bis über den kritischen Punkt erhitzt, so erscheint das ganze Brom dunkelrot und opak. ANDREWS (*Chem. N.* **24**, 75; *J. B.* **1871**, 222). — DD.: 5.54, MITSCHERLICH (ber. 5.5248). — Nach V. MEYER u. H. ZÜBLIN (*Ber.* **13**, (1880) 405) zeigt das Br bei hoher Temp. die gleichen Dissoziationserscheinungen wie Cl. Seine DD. verringert sich bei Gelbglut scharf um 1/3 des normalen Wertes. Nach CRAFTS (*Compt. rend.* **90**, (1880) 183) ist bei der höchsten Temp. des PERROT-Ofens das Verhältnis der gefundenen DD. zur theoretischen für Br: 0.8. S. auch CRAFTS (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1259).

Dampfdichte des Br nach JAHN:

Temp.	DD. berechnet	DD. gefunden
102.6°	5.7122	5.7280
131.92°	5.6673	5.6400
175.58°	5.6005	5.6040
210.32°	5.5473	5.5460
227.92°	5.5204	5.5243

Die Berechnung erfolgte nach der Formel $D = a + bt$, wobei $a = 5.8691$, $b = 0.00153$. Da die theoretische Dichte des Br: 5.5247 für Br: 79.951 (O: 16), so erscheint es demnach, als ob dieselbe regelmäßig nach der angegebenen Formel bei verschiedenen Tempp. differiere. JAHN. — Die Angaben von J. THOMSON (*Chem. N.* **55**, 252; *J. B.* **1887**, 261), nach welchen Br schon bei 200 bis 300 mm Druck und etwa 100° bedeutend zu geringe DD. geben soll, werden von PERMAN (*Proc. Roy. Soc.* **48**, 45; *J. B.* **1890**, 109) bestritten. — Über die DD. des Br bei verschiedenen Tempp. s. LANGER u. V. MEYER (*Ber.* **15**, (1882) 2773) und PERMAN u. ATKINSON (*Proc. Roy. Soc.* **66**, 10; *C.-B.* **1900** I, 581; *Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 577), von welchen übereinstimmend bei 900° das Mol.-Gew. zu 78.6 bis 78.8 gefunden wurde. Über die Berechnung der DD. s. auch O. BRILL (*Z. physik. Chem.* **57**, 721; *C.-B.* **1907** I, 862).

f) *Dampfdruck.* — *Dampfdruck des Broms* nach RAMSAY u. YOUNG (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 453):

Temp.	—9.68° (fest)	—8.65° (fest)	—7.25° (fest)	—9.88 (fl. Br)
Druck	35.55 mm	40.05	45.55	38.55

Temp.	—6.90°	—5.40°	—2.63°	—0.31°	+10.4°	+28.55°
Druck	46.35 mm	50.9	57.9	65.25	111.8	251.0
Temp.	47.65°	34.4°	37.44°	41.85°	45.5°	48.7°
Druck	518.2 mm	315.05	357.0	418.6	478.2	540.5
Temp.	50.2°	54.1°	56.0°			
Druck	567.3 mm	636.1	689.0			

Nach B. ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 29, 59, 73, 84; *J. B.* **1884**, 314) ist die Tension des Broms:

bei Temp.	0.13°	7.90°	18.15°	29.8°	45.6°	59.5°
	62 mm	95	152.5	295	487	768

g) *Erstarrungspunkt.* — Gefriert zwischen —7.5° und 8°, J. Pierre (bei —19°, Löwig; — 18° bis 20°, Serullas; —25°, Liebig), indem es sich um 6 °/o des Vol. ausdehnt, Pierre. — Erstarrungspunkt ist – 24.5°. Die früher angegebenen Zahlen (Roscoe —22°; Gorup-Besanez —7.3°) sind unrichtig. Baumhauer (*Ber.* **4**, (1871) 927). Nach J. Philipp (*Ber.* **12**, (1879) 1424) ist der Erstarrungspunkt —7.2 bis —7.3°. Br mit 3 bis 4°/o Cl-Gehalt wurde selbst bei —15° noch nicht fest. Durch 2°/o J wurde der Gefrierpunkt nicht wesentlich erhöht. Phillipp. — Gefrierpunkt 7.32. (Gefrierkonstante in CBr_4: 97.1) Beckmann (*Z. anorg. Chem.* **51**, 96; *C.-B.* **1906** II, 1636). [Die älteren, stark abweichenden Zahlenangaben dürften meist auf ungenügende Reinheit des verwendeten Br zurückzuführen sein. Ditz.]

h) *Thermisches Verhalten.* — *Spez. Wärme* für Bromdampf für konstanten Druck: 0.05504 (nach Regnault: 0.05552), für konstantes Volumen: 0.04257. Strecker (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 1097). Nach Andrews scheint die spez. Wärme bei niedriger Temp. etwas geringer zu sein als bei höherer. Nach Marignac (*Arch. phys nat.* **39**, 217; *J. B.* **1870**, 107) ist die spez. Wärme einer Lsg. von Br in CS_2 0.174, die *Molekularwärme* 27.1. Letztere entspricht genau der Summe der Molekularwärmen der beiden gemischten Fll. — S. auch Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, (1849) 268). Spez. Wärme des fl. Br (zwischen 13° und 45°): 0.1071, Andrews. — Die *kritische Temperatur* ist 302.2°, das kritische Volumen (bei 0° = 1) ist 2.70. Nadejdin. -- Die *Atomwärme* des Broms ist 6.52, 5.40, 5.67. Pebal u. Jahn (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 584). Über die thermischen Substitutionswerte der Halogene s. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 229; *J. B.* **1880**, 1126).

i) *Optisches Verhalten.* — Br (ebenso J und Cl) besitzen nur je eine und unveränderliche *Atomrefraktion.* J. W. Brühl (*Ann.* **203**, (1880) 1; *Ber.* **13**, (1880) 1119). — Die Atomrefraktion ist nach Gladstone (*Chem. N.* **55**, 300; *J. B.* **1887**, 340) 15.3, nach Conrady (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 210) für D 8.972, nach Zecchini (*Gazz. chim. ital.* **22**b, 592; *J. B.* **1892**, 477) 15.34. — Die *Atomdispersion* ist 1.22. Gladstone. — Das *spez. Brechungsvermögen* ist nach Hagen (*Pogg.* **131**, (1867) 117) 0.1918. — *Refraktionsäquivalent:* 15.34, Hagen; 15.5 Gladstone. — Über den *Refraktionskoeffizienten* s. Mascart (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321). Der Refraktionskoeffizient ist nach Gladstone 1.626 bei 12° für die Linie A, nach Bleckrode 1.571 bei 13°, für Rot.

Neubestimmung des Refraktionskoeffizienten nach Ch. Rivière (*Compt. rend.* **131**, (1900) 671):

Ordnungsnummer der Linien	Wellenlänge μμ	10°	15°	20°	25°
22	790.9	1.6368	1.6327	1.6280	1.6226
23 (Linie A)	758.6	1.6394	1.6352	1,6305	1.6250
24	729.0	1.6422	1.6379	1.6330	1.6276
25	701.7	1.6453	1.6408	1.6358	1.6304
26	676.5	1.6486	1.6439	1.6389	1.6335
Lithiumlinie	670.8	1.6495	1.6447	1.6397	1.6343
27	653.2	1.6520	1.6742	1.6422	1.6365
28	631.5	1.6557			1.6401
29	611.4	1.6598			1.6438
30	592,5				1.6475
Linie D_2	539			1.6543	1.6483

Für rotes Licht (Li) ist die *magnetische Drehung* (R) 1.960, der *Brechungsindex* (n) = 1.6160, $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.465$. H. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1877**, 190). — Über den „Budde-Effekt“ mit Bezug auf Br s. B. Palmaer Caldwell (*Am. Chem. J.* **31**, 51; *C.-B.* **1904** I, 427). So wie Mellor beim Cl (s. dort S. 59), gelangt er beim Br zu Ergebnissen, die ebenfalls dagegen sprechen, daß die bei Belichtung eintretende Volumvergrößerung — der Budde-Effekt — auf eine Ionisierung der Moleküle zurückzuführen sei. Das Phänomen müßte sich sonst beim Cl in bedeutend stärkerem Grade bemerkbar machen als beim Br, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Die Annahme Mellors, daß der Budde-Effekt hervor-

gerufen wird, indem ein Teil des vom feuchten Cl absorbierten Sonnenlichtes sich in Wärme umwandelt, muß dahingestellt bleiben, da die Temperatursteigerung beim Br größer sein müßte, was nicht der Fall ist. PALMAER-CALDWELL. — Über die Färbung gewisser Bromverbb. und deren Ursache s. KASTLE (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 500). Nach CARNELLEY (*Ber.* **17**, 2151; *J. B.* **1884**, 43) ist die Farbe der chemischen Verbb. eine Funktion der Atomgeww. der sie bildenden Elemente, was speziell für die Halogene Br, Cl, J gezeigt wird. — Brom ist elektrooptisch stark positiv. J. KERR (*Phil. Mag.* [5] **13**, 153, 248; *J. B.* **1883**, 196).

k) *Spektrum.* — Im Spektrum der drei Halogene erscheinen bei Druckerhöhung die Linien verwaschen und es tritt ein kontinuierlich erleuchteter Hintergrund auf. Die Änderungen der relativen Intensität der Spektrallinien bei verschiedenen Drücken sind bei den drei Stoffen sehr verschieden. Mit wachsendem Druck, ebenso beim Einschalten einer Leydener Flasche in den Kreis des Induktionsstromes verschwinden einzelne Linien, andere werden sichtbar. Gleichzeitig tritt ein kontinuierliches Spektrum hinzu, welches bei J schließlich sämtliche Linien verdeckt. Am meisten ähneln sich: Chlor, sehr verd. Bromdampf, verdichteter Bromdampf, mäßig verd. Joddampf, sehr verd. Joddampf, Chlor, verdichtetes Cl, mäßig verd. Jod, verdichteter Bromdampf. G. CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **77**, 839; **78**, 867; *J. B.* **1878**, 174; **1879**, 163). — Bromdampf und JCl-Dampf, deren Mol.-Gew. und Farbe fast identisch sind, haben keine identischen Spektren, weder in ihrem Verhalten bei verschiedenen Tempp., noch in verschieden dicken Schichten. ROSCOE u. THORPE (*Proc. Roy. Soc.* **25**, 4; *J. B.* **1876**, 146). S. auch CHAUTARD (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1123). Bromdampf zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum. W. H. MILLER (*Pogg.* **28**, (1833) 386). Er absorbiert in kleinen Quantitäten alles Licht bis 3820 und ist dann durchsichtig. Ziemlich dichter Bromdampf ist durchsichtig zwischen 2500 und 3350. Eine sehr dünne Schichte von fl. Br zwischen Quarzplatten ist durchsichtig zwischen 3650 und 3400; die Durchsichtigkeit endigt also an derselben Stelle, wo diejenige des Dampfes anfängt. LIVEING u. DEWAR (*Chem. N.* **47**, 121; *J. B.* **1883**, 246). — S. auch W. A. MILLER (*Phil. Mag.* [3] **27**, (1845) 81); ROBIQUET (*Compt. rend.* **49**, (1859) 606); ROSCOE u. THORPE (*Phil. Trans.* **167**, (1876) I, 207). Über das Spektrum des Br s. auch HASSELRERG (*Wied. Ann. Beibl.* **15**, 766; *J. B.* **1879**, 1022; **1891**, 344); ANDREWS (*Chem. N.* **24**, (1871) 75); DALE (*Phil. Mag.* [5] **27**, (1889) 50); GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 465); MOSER (*Pogg.* **160**, (1877) 177). Über die Unterschiede im Absorptionsspektrum bei verschiedenem Aggregatzustand s. W. H. VOGEL (*Ber.* **11**, (1878) 622, 913, 1363). — Über das Emissionsspektrum des Bromdampfes s. Salet (*Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, 26; *J. B.* **1873**, 149); PLÜCKER u. HITTORF (*Proc. Roy. Soc.* **13**, (1864) 153); GOLDSTEIN (*Verh. physik. Ges.* **1886**, 38); EBERT (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 144); KALÄHNE (*Wied. Ann.* **65**, (1898) 815). — Das Linienspektrum ist nach EDER u. VALENTA (*Denkschrift d. mathem.-naturw. Klasse d. Wien. Akad.* **1899**, 1. bis 8. Juni; *C.-B.* **1900** I, 453) am deutlichsten bei einem Drucke von 8 bis 10 mm. Bei niederen Drucken tritt außer dem Linienspektrum im Violett bei λ 4300 ein kontinuierliches Spektrum auf, welches bei λ 3700 so an Helligkeit zunimmt, daß es nur von den stärksten Linien übertroffen wird. Ein drittes Spektrum, welches das Linienspektrum mit ziemlicher Helligkeit durchsetzt, tritt bei 45 mm Druck auf; dasselbe entspricht wahrscheinlich dem normalen Bandenspektrum anderer Elemente, wie S, N und Hg. Zur Charakterisierung des Br ist das Linienspektrum besonders geeignet. — Über die Absorption durch fl. Brom, Bromwasser, Brom in Lsg. von A., CS_2 s. CAMICHEL (*Compt. rend.* **117**, (1893) 307); GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] **14**, (1857) 418); MARTENS (*Verh. physik. Ges.* **4**, (1902) 138); WOOD (*Phil. Mag.* [5] **41**, (1898) 423). — Vgl. auch KAYSER (*Handbuch d. Spektroskopie* **3**, (1905) 321). — Über Inkandeszenzspektren von Br s. PUCCIANTI (*Atti dei Linc.* [5] **14**, I, 84; *C.-B.* **1905** I, 1072). Die stärksten Emissionsbanden zeigten einen scharfen Rand nach dem Violett und Verwaschenheit nach dem Rot hin, die Absorptionsbanden das Umgekehrte.

l) *Löslichkeit.* — Über die Löslichkeit von Br in W. und wss. Lsgg. von Salzen usw. s. S. 233 bei Bromwasser und bei Wasserstoffhyperbromid. In konz. HCl ist Br mehr l. als in W., wahrscheinlich unter B. von $HCl.Br_2$. BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 761. — Siehe unter Salzsaures Brom. Br wird von verschiedenen organischen Fll., wie A., Ae., $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 gelöst. Die Lsgg. in A. und Ae. zersetzen sich schnell. Vgl. Chemisches Verhalten, S. 231. Über die DD. von Lsgg. von Br in CCl_4 s. J. SCOTT LUMSDEN (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 306; *C.-B.* **1907** I, 1088). — Die molekulare Erniedrigung der Lsgg. von Br in Eisessig (nach der RAOULT'schen Methode) ergab sich zu 40.21. PATERNO und NASINI (*Ber.* **21**, (1888) 2154). — Die Lösungswärmen von Br in verschiedenen Lösungsmitteln wurden von PICKERING (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 321) bestimmt. Die Lösungswärmen für 1 g-Atom Br ist in $CHCl_3$ —0.323 Kal., in CCl_4 —0.265 Kal., in CS_2 —0.007 Kal., in W. — 0.754 Kal., in KBr-Lsg. —1.090 Kal. — Br ist l. in fl. SO_2. SESTINI (*Bull. soc. chim.* **10**, (1868) 226; *Z. Chem.* **1868**, 718). — Die Leitfähigkeit von Br in gewissen Lösungsmitteln, wie fl. SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2 etc., wurde von WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 385) bestimmt. — Über

den Teilungskoeffizienten beim Schütteln von Br mit H_2O und CS_2 s. BERTHELOT u. JUNGFLEISCH (*Compt. rend.* **69**, (1869) 338). S. auch WOOD (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 689); JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 585). — Br wird durch Blutkohle sehr stark adsorbiert. H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **57**, 385; *C.-B.* **1907** I, 441).

m) *Elektrochemisches Verhalten.* — Leitet nicht die Elektrizität. BALARD, DE LA RIVE, SOLLY. — Das elektrische Leitvermögen des reinen fl. Broms ist kleiner als 1×10^{-8} rez. Ohm. Das Ionisationsvermögen ist bei seiner kleinen Dielektrizitätskonstante (3.18) überraschend. PLOTNIKOFF (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 220). — Dielektrizitätskonstante: 3.18, SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, (1901) 157, 503); 3.10, W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 919; **11**, (1903) 114). — Über das Leitungsvermögen von Br s. auch F. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **84**, 511; *J. B.* **1881**, 89); JOLLY (*Ann.* **20**, (1836) 124), von Bromlsgg. s. bei Löslichkeit. Das Leitungsvermögen von Br nimmt mit der Temp. zu. EXNER. — Über die elektrische Leitfähigkeit von Lsgg. verschiedener Bromide in Br s. PLOTNIKOFF (*J. russ. physik. Ges.* **35**, 794; *C.-B.* **1904** I, 565). — Über die elektromotorische Kraft zwischen Br und den verschiedenen Metallen und den Leitungswiderstand des Br s. EXNER (a. a. O); BRAUN (*Wied. Ann.* **17**, (1881) 593; *J. B.* **1882**, 144). — Nach KOHLRAUSCH (*Göttinger Nachr.* **1876**, 213) ist die Beweglichkeit des Bromions 67.63, nach DRUCKER (*Z. Elektrochem.* **13**, 81; *C.-B.* **1907** I, 1092) 66.3. — Das Funkenpotential des Br für alle Drucke und Schlagweiten ist 1.98. F. RITTER (*Ann. Phys.* **14**, 118; *C.-B.* **1904** I, 1637). — Das Einzelpotential des Br in verd. Lsgg. (0.1 bis 1-n.) ist —1.43 (ber. —1.53). W. ROY MOTT (*Vortrag bei d. Generalvers. d. Amer. Elektrochem. Ges.*, 8. April **1904**; *C.-B.* **1904** II, 936). — Über das Kathodengefälle in Br s. BODE (*Physikal. Z.* **6**, 618; *C.-B.* **1905** II, 1218) und MATHIES (*Physikal. Z.* **6**, 729; *C.-B.* **1905** II, 1771). Nach BODE ist das Kathodengefälle in Br an Pt 376 bis 414 Volt. — Über das Anodenpotential bei der Elektrolyse neutraler KBr-Lsgg. s. BOERICKE (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 57; *C.-B.* **1905** I, 654). Als Mittelwerte für das elektrolytische Potential des Br ergibt sich der Wert 1.098 Volt bei 18°. BOERICKE. — Elektrochemisches Äquivalent pro 1 Amp./Sek. =0.828 mg für Br'-Ion. Vgl. A. FISCHER (*Elektroanalytische Schnellmethoden, Die chemische Analyse, IV. und V. Bd., Stuttgart* **1908**, S. 190). — Bromdampf in atmosphärischer Luft verhält sich diamagnetisch. FARADAY (*Pogg.* **73**, (1848) 276). S. auch PLÜCKER (*ebda* **73**, (1848) 571, 579).

n) *Sonstiges.* — Das *Atomvolumen* im freien Zustande ist 27.135, gebunden 28.1. RAMSAY (*Ber.* **13**, (1880) 2147). — Das *Volumen beim Sdp.* (bei 0° = 1) ist 1.06911, das *spezifische Volumen* 28.1. THORPE. — Das *Mol.-Vol.* ist 54.26. DRUGMAN u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 1228; *C.-B.* **1900** II, 1145). — Über das spez. Volumen des Br (des Cl und J) in ihren Verbb. und im freien Zustande s. SCHALFEJEW (*Ber.* **18**, (1885) 96). — Die molekulare Siedepunktserhöhung (k) bei Lsgg. in Br bei gewöhnlichem Druck beträgt ebullioskopisch bestimmt 52 (ber. 49.5). BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1900) 853). — Die *Kompressibilität* von Br ist nach RICHARDS u. W. NEWCOME STULL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 399; *C.-B.* **1904** I, 1638 u. II, 635). $0.0_4 13$ zwischen 100 und 200 Atm. bei 20°. Über den *Ausdehnungskoeffizienten* s. SPERBER (*Z. anorg. Chem.* **14**, 374; *C.-B.* **1897** II, 322). Das *Kapillaritätsäquivalent* von Br entspricht 13 Wasserstoff. R. SCHIFF (*Ann.* **223**, (1884) 47). — Über den *Assoziationsgrad* von Br s. E. u. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **65**, 167; *J. B.* **1894**, 38).

B. *Festes Brom.* — Stahlgraue, dem J gleichende (nach anderen Angaben (SERULLAS, LIEBIG) gelbbraune, spröde) Masse. STAS. Rotbraune, kristallinische Masse. BAUMHAUER (*Ber.* **4**, (1871) 927). Nach VAN DER PLAATS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, (1886) 34) besitzt das erstarrte Br eine graue, graphitähnliche Farbe. Bei 20.5° absolut (—252.5°) ist Brom farblos. Vgl. HOLLEMANN (*Unorganische Chemie, Leipzig* **1906**, 64). — Das durch Abkühlung von Br erhaltene, feste Br zeigt beim Zerkleinern kristallinischen Bruch und feine Streifungen der Flächen. Die aus einer konz. Lsg. von Br in CS_2 erhaltenen, einige mm lange Nadeln sind von dunkelkarminroter Farbe. H. ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 25). — Schmp. —21°, QUINCKE; zwischen —7.0° und —7.45°, RAMSAY u. YOUNG (*J. Chem. Soc.* **49**, 453; *J. B.* **1886**, 97); —7.3, VAN DER PLAATS, MEERUM-TERWOGT (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 203); —7.32°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, (1849) 274). — Spezifische Wärme des festen Br bis —77.75° ist 0.08432, ANDREWS. S. auch REGNAULT (a. a. O.) über spezifische Wärme und Schmelzwärme.

V. Chemisches Verhalten. — Br vereinigt sich direkt nicht mit O und wahrscheinlich auch nicht mit C, dagegen leicht mit den meisten anderen Elementen.

1. *Gegen Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, H_2O_2.* — Über die Vereinigung von Br mit H s. bei Bildung von HBr. — W. wird von Br nicht zersetzt, bei Ggw. von Metallsalzen, wie Bleiacetat, findet Einw. statt. Cross u. Higgin (*J. Chem. Soc.* **35**, 249; *J. B.* **1879**, 177). — Über die Einw. von Br auf W. im Lichte s. Eder (*Monatsh.* **6**, 495; *J. B.* **1885**, 347); Berthelot (*Compt. rend.* **87**, (1878) 667); Bourson (*Compt. rend.* **13**, (1841) 1154). Bei gewöhnlicher Temp. unter dem Einfluß des zerstreuten Lichtes konnte nach 4 Stunden eine Einw. von Br auf Wasser nicht festgestellt werden. Th. W. Richards u. Stull (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 547). — Die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung von Cl, Bromwasser und Jodtinktur erfolgt in der angeführten Reihenfolge, d. h. um so langsamer, je größer das Atomgewicht der Elemente wird. Eder. Vgl. Bromwasser, S. 234. Die Verwandtschaft zwischen Br und O scheint geringer zu sein als die von Chlor und Sauerstoff. Baumhauer (*J. B.* **1873**, 109). — Bei der Einw. von H_2O_2 auf Br entsteht HBr und Sauerstoff. Schönbein (*Ann.* **108**, (1858) 169).

2. *Gegen NH_3, Ammoniumsalze und Hydrazinverbindungen.* — Br und NH_3 bilden NH_4Br und N neben etwas Hypobromit. Schönbein (s. bei NH_4Br). Die Zersetzung, welche das NH_3 durch freies Br erfährt nach: $2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$, verläuft mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten, je nachdem freies NH_3 oder Ammoniumsalze angewendet werden, und zwar im letzteren Falle weit langsamer. Durchgeführte Versuche mit $^1/_{20}$-n. Lsgg. von Ammoniumsalzen der Säuren: HCl, HNO_3, H_2SO_4, Arsensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Malonsäure ergaben, daß die Affinitätskoeffizienten der mit dem NH_3 verbundenen Säuren maßgebend für den Zersetzungsvorgang sind. Je stärker die Säure ist, je fester sie somit gleichsam das NH_3 gebunden hält, um so langsamer wird dieses durch das Br zersetzt. Bei den Ammoniumsalzen der organischen Säuren treten auch Nebenreaktionen ein, indem das Br entweder oxydierend (wie bei Oxal- und Ameisensäure) oder substituierend auf die Säuren einwirkt. Ostwald u. Raich (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 124). — Hydrazinchloridlsg. wird durch Bromwasser vollständig zersetzt. Die Oxydation von Hydrazinsulfat durch Br bei Ggw. von freier H_2SO_4 erfolgt nach: $N_2H_4 + 4Br = 4HBr + N_2$. Ebler (*Habilitationsschrift, Heidelberg* **1905**, 34).

3. *Gegen H_2S.* — Über die Einw. von H_2S auf Br s. A. Naumann (*Ber.* **9**, (1876) 1574). (Vgl. bei Darst. von HBr.)

4. *Gegen HCl und Chloride.* — HCl und sehr konz. Lsgg. der Chloride des Ba und Sr nehmen beträchtliche Mengen von Br auf unter Wärmeentw. und B. von Perbromiden der Chloride. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 545; *J. B.* **1885**, 203; *Compt. rend.* **100**, (1886) 761). Vgl. auch Humpidge (*Ber.* **17**, 1838; *J. B.* **1884**, 29). Über die Einw. von Br auf NaCl s. Blau (*Monatsh.* **17**, (1896) 547); Lazarew (*J. russ. phys. Ges.* **22**, I, 383). Vgl. S. 250, Bromide; ferner bei salzsaures Brom. — Bei sechstägiger Einw. von Br im Überschusse auf AgCl erfolgt keine Reaktion. Beketow (*Ber.* **14**, (1881) 2052).

5. *Gegen Kohlenstoff und Kohlenarten.* — Über die Einw. von Br auf Kohle s. Züblin (*Ann.* **209**, (1881) 277). — Über die vermutliche direkte Vereinigung von Br mit C s. W. v. Bolton (*Z. Elektrochem.* 8, 165; *C.-B.*

1902 I, 970). — Über die Absorption von Br durch Holzkohle s. Melsens (*Compt. rend.* **77**, (1875) 781). — Von Zuckerkohle und Lampenruß werden 1.49% Br aufgenommen. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 363). — Nach F. Fischer (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 764, 787) nehmen die Steinkohlen schnell Br auf, oft schneller, als die Oxydation des Pyrits erfolgt, anfangs anscheinend ohne, später unter Austritt von H. Der Bromgehalt betrug nach dem Trocknen meist 30 bis 36%. Die bromierten Kohlen geben schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. HBr ab. S. auch Habermann (*J. f. Gasbel.* **49**, 419; *C.-B.* **1906** II, 270).

6. *Gegen Metalle.* — Na ist gegen Br indifferent, kann jahrelang in Br aufbewahrt werden; selbst bei 100° bis 200° wird es nur wenig oxydiert. V. Merz u. Weith (*Ber.* **6**, (1873) 1518). Selbst bei 300° wirkt Br auf Na nicht ein. Ein durch 16 Jahre unter Br aufbewahrtes Stück Na blieb blank. Merz u. Holzmann (*Ber.* **22**, (1889) 867). — K in Br geworfen, explodiert heftig und entzündet sich. Merz u. Weith. — Magnesiumdrähte können fünf Jahre lang in Br aufbewahrt werden, ohne die geringste Veränderung an der Oberfläche zu erleiden, während bei Al eine lebhafte Rk. unter Entzündung eintritt. Mg und Al in Bromwasser geben eine H-Entw., Zn, Fe und Cu nicht, aber nach 7 bis 8 Tagen verschwinden die Metalle vollständig. Gautier u. Charpy (*Compt. rend.* **113**, (1891) 597). — Br verbindet sich im trockenen Zustand sofort mit Quecksilber. Shenstone (*J. Chem. Soc.* **71**, 471; *J. B.* **1897**, 344; *C.-B.* **1897** I, 451). — Auf Pt wirkt Br weder in wss. noch in HCl-Lsg., während es Au mit Leichtigkeit löst. Waage, vgl. Pfeiffer (*Kaliindustrie*, 331). Über die Einw. von Br auf Gold s. auch Krüss u. Schmidt (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 421). Vgl. auch S. 249, Bromide.

7. *Gegen Alkalilaugen.* — Über die Einw. von Br auf Alkalilaugen (und über die Elektrolyse von Alkalibromiden) hat H. Kretzschmar (*Z. Elektrochem.* **10**, 789; *C.-B.* **1904** II, 1279) Untersuchungen durchgeführt: Es entsteht zunächst ausschließlich Hypobromit, dieses setzt sich in der Kälte langsam, bei höherer Temp. schnell zu Bromat und Bromid um. (S. auch bei HOBr und $HBrO_3$.)

8. *Gegen $AgNO_3$.* — Über die Einw. von Br auf $AgNO_3$ s. Senderens (*Compt. rend.* **104**, (1887) 75). Vgl. bei HOBr.

9. *Gegen organische Substanzen.* — Während bei höherer Temp. Br auf Äthylalkohol stürmisch und unter B. von sehr zahlreichen Prodd. einwirkt, kann bei 25° die Rk. in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgt werden. Sie erfolgt dann unter B. von Äthylacetat und HBr nach: $2C_2H_6O + 2Br_2 = C_4H_8O_2 + 4HBr$. Wenn man A. mit W. vermischt im großen Überschusse auf Br einwirken läßt, so ist die Rk. monomolekular, d. h. der jeweilig vorhandenen Bromkonzentration ist die Geschwindigkeit proportional. Der bei der Rk. entstehende HBr wirkt aber störend, weil er einen Teil des Br unter B. von HBr_3 wegfängt. Zugesetzte Bromide wirken wie HBr, da nur die Bromionen die Brommoleküle addieren. $HgBr_2$ addiert die Bromionen und verhindert sie dadurch, Brommoleküle wegzufangen. Bei Zusatz von $HgBr_2$ verläuft also die Rk. monomolekular. Bugarszky (*Z. physik. Chem.* **38**, 561; *C.-B.* **1901** II, 1195). — Br wirkt auf neutrale Oxalate schnell ein. Oxalsäure in wss. Lsg. wird nach Wurtz (*Diction. de Chim.* **2**, 671) oxydiert, während nach Schönbein (*J. prakt. Chem.* 88, (1863) 484) diese Rk. nicht eintreten soll. Bei gewöhnlicher Zimmertemp. reagieren (entgegen der Angabe von Schönbein) Br und Oxalsäure in wss. Lsg. langsam aufeinander, dagegen schnell bei höherer Temp. Die Rk. findet nur zwischen dem Ion C_2O_4'' der Oxalsäure (bzw. dem Oxalat) und Br statt.

(Dies stimmt auch mit einer Beobachtung von FRAPRIE überein, nach welcher Alkalioxalate leicht K_2PtCl_6 zu K_2PtCl_4 reduzieren, Oxalsäurelsg. (frei von Alkali) diese Reduktion, wenn überhaupt, nur langsam bewirkt. Auch hier bildet das Ion der Oxalsäure die aktive Gruppe.) Die Konzentration der Oxalsäure kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich zu verändern. Neutralisation oder die Zufügung von Salzen schwächerer Säuren beschleunigt die Rk. in sehr hohem Maße, während die Zugabe starker Säuren eine Verzögerung der Rk. bewirkt. HBr übt eine verzögernde Wirkung aus, die mehr als zehnmal so groß ist, als die von HCl. Die Hauptreaktion erfolgt nach: $C_2O_4'' + Br_2 \rightleftarrows 2Br' + 2CO_2$; sie wird bedeutend verzögert in dem Maße, als die Rk. fortschreitet, und zwar dadurch, daß gleichzeitig ein Teil des Br durch Vereinigung mit dem in der Hauptrk. gebildeten Bromion zu dem komplexen Ion Br_3 verbraucht und so die für die Hauptrk. disponible Brommenge durch eine Nebenrk. verringert wird. (Cl reagiert schnell auf Oxalsäure bei gewöhnlicher Temp.) TH. W. RICHARDS u. STULL (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 544). [In anderer Weise als Br oder K_2PtCl_6 wirkt $KMnO_4$ auf Oxalsäure; die Rk. verläuft da in saurer Lsg. (bei Ggw. von H_2SO_4) schnell, in neutraler, bzw. alkalischer Lsg. träge oder überhaupt nicht. In diesem Falle wäre demnach nicht das Oxalation die aktive Gruppe, sondern wahrscheinlich die undissoziierte Oxalsäure. DITZ. (Vgl. auch Bd. III, 2, S. 349 u. 1113.)] Beim Mischen von Br mit Ae. wird starke Erwärmung, aber keine HBr-Entw. beobachtet. Das entstehende Ätherbromid zersetzt sich beim Aufbewahren und die Lsg. entwickelt dann HBr. Die Lsg. von Ae. oder eigentlich von Ätherbromid in Br besitzt große Leitfähigkeit, nur wenig geringer als die der typischen Elektrolyte in wss. Lsgg. Die Lsg. von Br in Ae. zeigt geringe Leitfähigkeit. PLOTNIKOW (*Z. physik. Chem.* **57**, 502; *C.-B.* **1907** I, 454). — Br zerfrißt Holz, Kork und andere organische Substanzen unter gelber Färbung derselben. BALARD. — Zerstört, gleich Cl, schnell die Farbe der Lackmustinktur und der Indigotinktur, ohne erstere zu röten. BALARD. Feuchtes Lackmuspapier wird durch Bromdampf bei kürzerer Einw., oder durch verdünnte Bromtinktur zwar gebleicht, aber nimmt mit NH_3 wieder die frühere Farbe an; an der Luft färbt es sich durch B. von HBr rot. H. REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **11**, 269; *J. B.* **1859**, 97). — Zerstört organische Gerüche, LÖWIG, und Miasmen (*Rapport de l'expos., Paris* **1868**, 7, 120). — Färbt Stärkemehl pomeranzengelb. — Eine brennende Kerze erlischt im Bromdampfe, zeigt aber zuvor eine unten grüne, oben rote Flamme. BALARD.

10. *Bei der Einwirkung des elektrischen Stroms.* — Durch den elektrischen Funken scheint Br auf Momente dissoziiert zu werden; die getrennten Atome vereinigen sich aber sofort wieder. J. THOMSON (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 343; *J. B.* **1887**, 261). — Bei Einw. der stillen elektrischen Entladung einer RUHMKORFF'schen Spirale auf Bromgas konnte VERNON (*Chem. N.* **63**, 67; *J. B.* **1891**, 304) keine Volumänderung des Gases bemerken, also keine B. komplexer Moleküle nachweisen. — Bei der Einw. von Teslaschwingungen von 250000 bis 300000 Volt auf Br bildet sich ein kristallinischer Belag von schwefelgelber Farbe in den angewendeten Glasröhren. Durch die Schwingungen könnte eine Umlagerung des Br herbeigeführt sein. K. KELLNER (*Z. Elektrochem.* 8, 500; *C.-B.* **1902** II, 628). — Vgl. oben Elektrochem. Verhalten, s. auch bei Bromwasser.

11. *Sonstiges.* — Viele Metalloxyde werden von Br unter Abgabe von O zersetzt, so das Ag_2O bei gewöhnlicher Temp., die Hydrate und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien beim Glühen. (Vgl. S. 249, Bromide, Darst. 2.) — Über die Einw. von NO auf Br bei unter 0^0 s. bei NOBr. Vgl. auch FEHLING (*Handwörterbuch* **2**, (1875) 237, 244). — Zinnober ist in Bromwasser leicht löslich. REICH. Chromeisenstein wird durch Bromwasser und überschüssiges Br im verschlossenen Glasrohr bei 170^0 bis 180^0 innerhalb drei

Tagen unter Abscheidung von Fe_2O_3 vollkommen zersetzt. Vgl. PFEIFFER (a. a. O.).

VI. Brom und Wasser. A. *Bromwasser.* — 1 T. Br löst sich bei 15° in 33.3 T., LÖWIG, 31 T. W., DANCER. Die gesättigte Lsg. ist schwach orangegelb, die nicht gesättigte rein und intensiv gelb. STAS. Die (gelbrote) Lsg. riecht wie Br, schmeckt sehr herbe, nicht sauer, und bleibt noch unter —20° unverändert. Sie verliert an der Luft, noch schneller beim Erwärmen das Br, ohne sauer zu werden, wird dagegen beim Aufbewahren, besonders im Sonnenlichte, durch B. von HBr sauer. LÖWIG. Über die photochemische Zersetzung des Bromwassers s. EDER (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **92**, (1885) 340), vgl. S. 230 bei Br, Chemisches Verhalten.

Gehalt des Bromwassers an Br nach J. SLESSOR (*N. Edinb. Phil. J.* **7**, 287; *C.-B.* **1858**, 496; *J. B.* **1858**, 100):

1000 T. Bromwasser enthalten:

Brom	Spez. Gew.	Brom	Spez. Gew.
10.72	1.00901	18.74 bis 19.06	1.01491
10.68	1.00931	19.52 „ 20.09	1.01585
12.05	1.00995	20.89 „ 21.55	1.01807
12.31	1.01223	31.02 „ 31.69	1.02367

Bei dem spez. Gew. von 1.02367 ist das Bromwasser gesättigt.

Löslichkeit des Br in W. nach DANCER:

100 T. Bromwasser enthalten bei:

°C.	Brom	°C.	Brom	°C.	Brom.
5	3.600	15	3.226	25	3.167
10	3.327	20	3.208	30	3.126

Löslichkeit des Br in W. nach L. W. WINKLER (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 687):

Temp. °C.	1 Gew.-T. Br löst sich in	100 Gew.-T. W. lösen
0.00	24 Gew.-T. W.	4.167 Gew.-T. Br
10.34	26.74 „ „	3.740 „ „
19.96	27.94 „ „	3.578 „ „
30.17	29.10 „ „	3.437 „ „
40.03	29.02 „ „	3.446 „ „
49.85	28.39 „ „	3.522 „ „

Bedeutend weniger Br löst sich in eiskaltem W. bei Ggw. von Bromhydrat. In diesem Falle ist die Fl. als eine wss. Lsg. von Bromhydrat aufzufassen. Die Mittelwerte dieser Bestimmungen sind folgende:

Temp. °C.	1 Gew.-T. Br löst sich in	100 Gew.-T. W. lösen
0.00	42.39 Gew.-T. W.	2.359 Gew.-T. W.
5.12	26.26 „ „	3.808 „ „

Der Bromdampf löst sich nach dem HENRY-DALTON'schen Gesetze, dem Drucke proportional. L. W. WINKLER.

Mittelwerte der Absorptionskoeffizienten nach L. W. WINKLER:

Temp. °C.	Druck mm	Absorptionskoeffizient
0.00	56 bis 13	60.53
9.94	89 „ 16	35.22
20.46	138 „ 9	20.87
30.38	179 „ 12	13.65
40.31	229 „ 26	9.22
50.25	274 „ 53	6.50
60.04	314 „ 46	4.84
69.98	154 „ 54	3.82
80.22	396 „ 74	2.94

Fl. Br als solches ist in W. eigentlich unlöslich; nur der Dampf desselben löst sich. WINKLER. — Br entbindet bei der Lsg. in W. Wärme

(0.5 Kal.). H. Le Chatelier (*Compt. rend.* **100**, (1885) 50, 441). Die Wärmeentwicklung bei der Lsg. von 1 Mol. Br in W. beträgt 1080 cal. Thomson (*Thermochemische Untersuchungen* **2**, (1882) 26). (Vgl. auch S. 228 bei Löslichkeit.) Für Br in wss. Lsg. wurde nach der Raoult'schen Methode Molekularerniedrigung 18.40 (= Br_2) gefunden. Die Neigung des Br, ein Hydrat zu bilden, dürfte demnach für diese Art der Mol.-Gew.-Bestimmung keine Bedeutung haben. Paternò u. Nasini (*Ber.* **21**, (1888) 2153).

Leitet man den durch 16 Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch Bromwasser, so wird anfangs HBr, schließlich $HBrO_3$ gebildet. Hierbei sind folgende Perioden zu unterscheiden. a) Nach 35 Minuten: Die Fl. leitet sehr schwach und entwickelt ein Gasgemenge, auf 1 Vol. H 2 Vol. O enthaltend; — b) nach 45 Minuten: Sie entwickelt auf 115 Vol. H 130 Vol. O; — c) nach 68 Minuten: Sie leitet sehr stark, erwärmt sich von 15 auf 44° und entwickelt 115 H, 66 O. — d) Die Leitungsfähigkeit sinkt, die bis dahin rote Fl. wird hellgelb; nach 170 Minuten werden auf 115 H 45 O entwickelt. Von jetzt ab steigt die Menge des entwickelten O, bis er endlich das halbe Vol. des H beträgt. A. Riche (*Compt. rend.* **46**, 348; *J. B.* **1858**, 101).

Versetzt man 100 g wss. Bromlsg. (1/500 Br enthaltend) mit 0.6 g einer Lsg. von Mercurinitrat (oder -acetat), welche 20% HgO enthält, so entsteht ein farbloses und fast geruchloses Gemisch, welches die Bleichkraft des in ihm enthaltenen Br unverändert bewahrt hat. Dieses Gemisch bräunt sich und entwickelt Bromgeruch, wenn es mit HCl oder HBr, mit l. Chloriden oder Bromiden (mit Ausnahme der Quecksilberverbindungen) versetzt wird; Sauerstoffsalze wirken nicht, Sauerstoffsäuren, auch organische, wirken schwächer als Wasserstoffsäuren auf das Gemisch ein; H_2O_2 bewirkt schwache, unter Freiwerden von O schnell verschwindende Färbung und nimmt dem Gemisch die Bleichkraft und Fähigkeit, in der angegebenen Weise Br abzuscheiden. NH_3 fällt eine schwefelgelbe Verb. — Das Gemisch läßt beim Kochen Br übergehen, ohne daß der Rückstand seine Bleichkraft völlig verloren hat. — $HgCl_2$ wirkt den genannten Mercurisalzen ähnlich, aber schwächer, auf Bromwasser. Schönbein (*Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 217). Vgl. auch bei Br, Chemisches Verhalten.

B. *Bromhydrat.* — 1. Man setzt ein Gemenge von viel Br und wenig W. dem Gefrierpunkte des W. aus. — 2. Man leitet bei +4° Bromdampf durch eine mit W. befeuchtete Glasröhre. — Nach 1) hyazinthrote regelmäßige Oktaeder, nach 2) blätterige Kristallmasse. — Zersetzt sich erst über +15° in Br und darüber stehendes wss. Br, welche zwei Schichten sich bei 0° wieder zu Hydrat vereinigen. Löwig. Nach W. Alexejeff (*Ber.* **9**, (1876) 1025) tritt schon bei —5° Zers. ein. — Das Bromhydrat hat nach Bakhuis Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 29, 59, 73, 84; *J. B.* **1884**, 314) die Zus. $Br_2,10H_2O$. $D.^4$ 1.49. Es besitzt eine konstante Dissoziationsspannung, welche bei gleicher Temp. unabhängig von der Menge des Hydrats, der Menge der Lsg. und vom Volumen des Gases ist. In einem offenen Gefäß kann das Hydrat auch unterhalb der Temp. erhalten werden, bei welcher seine Tension gleich wird der von 760 mm. (Kritischer Punkt der Zers. im offenen Gefäß.)

Tension des mit W. gesättigten fl. Broms nach Bakhuis Roozeboom:

bei	2.0°	6.95°	12.5°	15.9°
	76 mm	96	124	146

Dissoziationsspannung des Bromhydrats, $Br_2,10H_2O$, nach Bakhuis Roozeboom:

bei	0.4°	2°	5°	5.5°	6.2°
	50.5 mm	57	81	85	93

Gefrierpunkt einer Lsg. von 3.02 T. Br in 100 T. W.: —0.37°. Bakhuis Roozeboom. — Dissoziation von $Br_2,10H_2O$ nach Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pay-Bas* **4**, 65; *J. B.* **1885**, 216):

Temperaturgrenzen	Druckgrenzen	Dissoziationsprodd.
—10 bis —0.3°	25 bis 43 mm	H_2O fest und Br_2 gasförmig
—0.3° „ +6.2°	43 „ 93 „	H_2O fl. und Br_2 gasförmig
+6.2°	93 mm	H_2O fl. und Br_2 fl.

Vgl. auch Bromwasser, S. 234; ferner WILDERMANN (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 413); MC. LAUCHLAN (ebda **44**, (1903) 617).

			LÖWIG
Br	80	47.06	45.5
$5H_2O$	90	52.94	54.5
$Br,5H_2O$	170	100.00	100.0

VII. Atomgewicht. — MARIGNAC (*Berzel. Jahresber.* **24**, 72) fand 1843 durch drei Synthesen des AgBr das Atomgewicht = 79.945, durch Zerlegung von KBr mit $AgNO_3$ = 79.968; STAS (*Unters. über Proport. u. Atomgew., Leipzig* **1867**, 220) leitet aus zwei Analysen des $AgBrO_3$ und vier Synthesen des AgBr die Zahl 79.94 ab und berechnet das Gesamtmittel von MARIGNACS und seinen Versuchen zu 79.951, wobei O = 16, Ag = 107.93. Für H = 1 (O = 15.96; Ag = 107.66) wird demnach das Atomgewicht = 79.75. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 162) hatte durch Umwandlung von AgBr in AgCl (bei Annahme von Ag = 108, Cl = 35.5) die Zahlen 80.13 — 80.02 — 79.95 gefunden: WALLACE (*Phil. Mag.* [4] **18**, (1859) 279) durch Fällung von $AsBr_3$ mit $AgNO_3$ (bei Annahme von As = 75, Ag = 107.97) im Mittel 79.738. Ältere Bestimmungen, meist durch Analysen von AgBr, ergaben 74.608 bis 75.432 BALARD, 75.76 LÖWIG, 75.288 LIEBIG, 78.4 BERZELIUS (*Pogg.* **14**, (1828) 565). — CLARKE (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *J. B.* **1881**, 7), berechnete das Atomgewicht zu 79.768 für H = 1, und 79.951 für O = 16. — VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, 499; *J. B.* **1886**, 42) berechnete auf Grundlage der Arbeiten von STAS das Atomgewicht zu 79.955 mit der Schwankung 0.01. — S. auch CLARKE (*Chem. N.* **63**, 67; *J. B.* **1891**, 79); NOYES (*Ber.* **24**, (1891) 238); BAXTER (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 876; *C.-B.* **1905** II, 602). — Nach BAXTER (*Z. anorg. Chem.* **50**, 382; *C.-B.* **1906** II, 1382) ergibt sich als Mittelwert seiner Bestimmungen 79.953. — Die internationale Atomgewichtskommission nahm 1907 für Brom das Atomgewicht 79.96 an.

Vgl. auch die Berichte der deutschen bzw. internationalen Atomgewichtskommission. Literatur: Bd. I, S. 12 und *Ber.* **39**, (1906) 6; **40**, (1907) 523).

VIII. Wertigkeit. — Brom wirkt als ein-, drei-, fünf- und siebenwertiges Element — Vgl. S. 73 bei Chlor und bei $BrFl_3$.

IX. Physiologisches Verhalten. — Wirkt als Dampf eingeatmet minder schädlich als Chlorgas, und läßt sich, mit viel Luft gemengt, ohne alle Beschwerde einatmen; doch verursachen größere Mengen Beklemmung, Husten, Schwindel, Nasenbluten, vermehrte Sekretion der Schleimmembran und zuletzt Kopfweh, welche Zufälle höchstens sechs Stunden dauern, und durch Ammoniak und A., nicht durch H_2S gemildert werden. LÖWIG. — Die Bromdämpfe üben nach RÖHREKE einen schädlichen Einfluß auf die Schleimhaut des Atmungsapparats aus, indem sie einen profusen Katarrh mit starker Schleimabsonderung hervorrufen, der bei fortdauernder Einw. der Bromdämpfe zu Blutungen und zum Tode führen kann; am schnellsten treten diese Nachteile bei Schnapstrinkern auf. Diese, sowie Leute, die eine erbliche Neigung zu Asthma oder katarrhalischen Affektionen bekunden, müssen von Br-haltiger Atmosphäre ferngehalten, dürfen also im Betriebe nicht verwendet werden. FRANK empfiehlt den mit Br beschäftigten Arbeitern den reichlichen Genuß fetter und schleimiger Speisen sowie im allgemeinen eine kräftige Nahrung. Auch vor Verwundungen haben sich diese Arbeiter zu hüten, weil durch den korrodierenden Einfluß des Br die Heilung sehr erschwert wird. PFEIFFER (*Kaliindustrie*, S. 329). — Schmeckt sehr scharf, brennend, zusammenschrumpfend und widrig. BALARD, LÖWIG. — Ein Tropfen Br, einem Vogel durch den Schnabel gegeben, tötet denselben. BALARD. — Das Br erteilt, in kleiner Menge auf die Haut wirkend, eine vorübergehende gelbe, in größerer Menge eine von heftigem Jucken begleitete und bloß mit dem Abgehen der Oberhaut verschwindende, erst gelbe, dann braune Färbung. BALARD, LÖWIG. Durchfrißt bei noch größerer Menge die Haut sogleich und erregt heftige Entzündung. LÖWIG. — Über die narkotische Wirkung von Br (Cl und J) s. C. BINZ (*Arch. exp. Path.* **13**, 139; *J. B.* **1881**, 1061). S. auch STICKER (*J. B.* **1889**, 2149). — Über die antiseptische Wirkung von Br s. R. KOCH (*Monit. scient.* [3] **12**, 423; *J. B.* **1882**, 1240). Die Fäulnis eines Liters Bouillon kann nach P. MIQUEL (*Monit. scient.* [3] **14**, 170; *J. B.* **1884**, 1525) durch 0.6 g Br aufgehalten werden. S. auch B. FISCHER u. B. PROSKAUER (*J. B.* **1884**, 1776).

X. Analytisches. — A. *Qualitativer Nachweis.* Vgl. S. 230 die Rkk. beim chemischen Verhalten. Über die Prüfung auf Bromoform in Br s. REYMANN (*Ber.* **8**, (1875) 792). — B. *Bestimmung des freien Broms.* — a) *Gewichtsanalytisch.* — Nach Reduktion mit H_2O_2 in alkalischer Lsg. zu Bromid durch Fällung mittels $AgNO_3$ in salpetersaurer Lsg. als AgBr. (Vgl. Bromide.) — b) *Maßanalytisch.* — Anwendbar sind die bei freiem Cl (s. dort) angegebenen Verfahren. — Das technische Br ist meist nahezu rein und wird nur in seltenen Fällen

auf Verunreinigungen (s. S. 224 bei Darst.) untersucht. — Über die Bestimmung von Cl in Brom s. ERCHENBRECHER (*Z. angew. Chem.* 7, (1894) 635). Vgl. S. 256, Bestimmung von Cl neben Br in den Gemischen der Halogenide.

XI. Anwendung. — Br wird für metallurgische Zwecke verwendet, so zur Extraktion des Goldes aus den Erzen, zum Raffinieren des Au und Pt (Pt wird nicht angegriffen). Ferner als Oxydationsmittel, zur Darst. von Phosphorsäure aus Br, P und W. Bromwasser kann verwendet werden zum Ätzen von Stahl, zum Bronzieren von Cu, zum Schwärzen von Ag, zum Brünieren und Abbeizen von Eisen. S. R. WAGNER (*Dingl.* **218**, (1875) 251, 329). Vgl. auch PFEIFFER (*Kaliindustrie* S. 330 ff.). Über die Goldextraktionsverfahren mittels Br s. PRET u. TRACHSLER (*Chem. Ztg.* **20**, Rep. 288; *J. B.* **1897**, 991); H. PAULI (*J. B.* **1887**, 992); M. MERLE (*Monit. scient.* [4] **9**, 695; *J. B.* **1895**, 922). (Vgl. auch bei Chlorbrom.) — Über die Verwendung des Broms in galvanischen Elementen s. KUGEL (*Elektrochem. Z.* **1890**, 116; *J. B.* **1890**, 324); WARREN (*Chem. N.* **55**, 49; *J. B.* **1887**, 279); MOORE (*Chem. N.* **56**, 64; *J B.* **1887**, 279); J. H. KOOSEN (*Wied. Ann.* **23**, (1884) 348). — In der Medizin werden hauptsächlich die Bromide verwendet; Chlorbrom wurde früher gegen Krebsgeschwüre empfohlen, eine wss. Lsg. (1 : 200) von gleichen Teilen Br und KBr zum Einpinseln oder Inhalieren gegen Diphtherie. PFEIFFER (a. a. O.). — Über die Verwendung des Broms als Desinfektionsmittel (zuerst von LÖWIG vorgeschlagen) s. A. FRANK (*Dingl.* **247**, (1883) 514; **249**, (1883) 167; **252**, (1884) 208). Dieser imprägnierte Stäbchen aus Kieselgur mit Br; diese Stäbchen enthalten 75 $^0/_0$ Br und geben dieses leicht wieder ab. S. auch B. FISCHER u. B. PROSKAUER (*J. B.* **1884**, 1776); E. FRANK (*Ung. naturw. Ber.* **1**, 314; *J. B.* **1884**, 1776); WERNICH (*C.-B.* **1888**, 257; *J. B.* **1888**, 2771); B. MERCK (*Pharm. Ztg.* **50**, 1022; *C.-B.* **1906** I, 397). Das SCHUMBERG'sche Verfahren der Sterilisation von Trinkwasser mittels Br kann nach KÖHLER (*Pharm. Ztg.* **50**, (1905) 248) dadurch vereinfacht werden, daß man die erforderlichen Ingredienzien in Tablettform anwendet. — Br wird auch häufig für analytische Zwecke verwendet (für die Mineralanalyse zuerst von P. WAAGE (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 206) empfohlen. S. auch diesbezüglich A. BRAND (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 222); E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **5**, 1; *J. B.* **1874**, 956); G. VULPIUS (ebenda [3] **5**, 422; *J. B.* **1874**, 956); H. KÄMMERER (ebenda [3] **6**, 156; *J. B.* **1875**, 906); J. MILLS u. TH. AKITT (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, (1884) 366) und die Bromstrommethoden von JANNASCH (*Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig* **1897**, S. 139 ff.; *J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 103, 113).

Br dient auch zur Darst. bromierter organischer Verbb. So wird es in der Teerfarbenindustrie z. B. zur Darst., des Eosins verwendet. Vgl. auch LASSAR-COHN (*Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, Spezieller Teil* **1907**, S. 330 ff.). — Über die Bromsubstitution vgl. auch L. BRUNER (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie* **1901**, 22; **1902**, 181; *C.-B.* **1901** II, 160; **1902** I, 1311), über die Bromzahl ätherischer Öle s. MOSSLER (*Z. allgem. österr. Apothekerverein* **45**, 223; *C.-B.* **1907** I, 1758). — Über die Anwendung von Br als Reagens zur Unterscheidung isomerer, sekundärer und tertiärer Alkohole s. L. HENRY (*Bull. Acad. roy. Belg.* **1906**, 424; *C.-B.* **1906** II, 1110). — Über die Verwendung von Bromdampf zur Ätzung von gefärbten Stoffen s. A. SCHEURER (*Dingl.* **253**, (1884) 208). — Als Oxydationsmittel kann Br auch verwendet werden zur Überführung von Manganat in Permanganat, von Ferro- in Ferricyankalium.

BROM UND WASSERSTOFF.

Bromwasserstoffsäure. Bromwasserstoff. HBr.

I. *Vorkommen.* — Vgl. S. 218.

II. *Bildung und Darstellung.* A. *Gasförmiger Bromwasserstoff.* a) *Bildung.* 1. *Aus H und Br.* — Br verbindet sich mit dem H nicht in der Kälte, selbst bei Einw. des Sonnenlichts; bringt man dagegen in das mit Bromdampf beladene Wasserstoffgas eine glühende Eisenstange, so bildet sich im

Umfange derselben, aber nicht durch die ganze Masse, HBr. BALARD. Mäßig erwärmter Platinschwamm bewirkt die Vereinigung von Br und Wasserstoff. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 77; *J. B.* **1852**, 321). — Pt und ähnliche Metalle beschleunigen den Vorgang katalytisch. Leitet man ein Gemisch von H und Bromdampf durch eine schwach erhitzte Röhre, die mit feinverteiltem Pt gefüllt ist, so erfolgt die B. von HBr so gut wie vollständig. Vgl. OSTWALD (*Anorganische Chemie, Leipzig* **1900**, S. 232). — Bei 196° ist die Vereinigung von H und Br im Lichte nahezu vollständig, im Dunkeln tritt sie gar nicht ein. Die Lichtwirkung ist nicht momentan, sondern der Zeit der Lichtwirkung nahezu proportional. Auch bei 100° findet im Lichte eine geringe B. von HBr statt. KASTLE u. BEATTY (*Am. Chem. J.* **20**, 159; *J. B.* **1898**, 381). Die Messung der Bildungsgeschwindigkeit von HBr hat REICHENBACH (*Dissertation, Leipzig* **1903**) versucht; Bei 250° ist die Rk. praktisch nicht umkehrbar. Für konstantes Verhältnis Br : H erhielt er gute Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die aber mit steigenden Brommengen sanken. S. auch M. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 49; *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 456). Die Rk. wird durch das gebildete HBr stark verzögert. Die gemessenen Geschwindigkeiten entsprechen durchaus nicht der Gleichung zweiter Ordnung. Im Anfang jeder Versuchsreihe lassen sich die Resultate durch die Geschwindigkeitsgleichung $1^1/_2$-facher Ordnung wiedergeben, dann aber fallen die Werte von K $1^1/_2$ im Laufe jeder Reihe ständig. (Jod hemmt die Rk. noch stärker als HBr, vielleicht wegen B. von JBr.) Die Ursache der spezifischen Wirkung des HBr kann noch nicht angegeben werden. BODENSTEIN u. LIND (*Z. physik. Chem.* **57**, (1906) 168). (Vgl. S. 247 Chemisches Verhalten.)

2. *Aus Br und Wasser.* — Br zersetzt nicht das W., wenn es mit dessen Dämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet wird. BALARD. S. dagegen BOURSON (*Compt. rend.* **13**, (1841) 1154; *Berzel. Jahresb.* **22**, 69), welcher aus Br und W. in einer schwach weißglühenden Porzellanröhre O und HBr, bei überschüssigem Wasserdampf ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, brennbares Gas erhielt, wohl wegen Unreinheit des Br. Im Sonnenlichte treibt das Br aus dem W. allmählich O aus, durch B. von HBr. LÖWIG. Vgl. Bromwasser, S. 233.

3. *Aus Br und Wasser bei Ggw. von reduzierenden Substanzen.* — Bei Ggw. von sauerstoffaufnehmenden Körpern, wie unterphosphoriger Säure, Schwefeldioxyd, Arsentrioxyd bilden Br und W. sogleich HBr. BALARD. Selbst beim Kochen von Br mit rauchender Salpetersäure geht etwas HBr über, indem sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure verwandelt. CONNELL (*N. Edinb. Phil. J.* **13**, 283). Durch Zers. der Bromide des P, S, Se, As und ähnlicher Verbb. mit W. werden einerseits HBr, andererseits Sauerstoffsäuren dieser Elemente gebildet.

4. *Aus Br und verschiedenen Wasserstoffverbb.* — Br entzieht vielen anderen Wasserstoffverbb. ihren H, namentlich dem Phosphorwasserstoff, dem gasförmigen oder wss. H_2S und HJ, und dem wss. NH_3. BALARD. Auch Hydrazinhydrat zersetzt sich mit überschüssigem Br unter B. von N und HBr. CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Auch wird Br durch viele organische Stoffe in HBr umgewandelt, entweder indem eine gleiche Menge von Br in dieselben, den H substituierend, eintritt, oder indem dieselben ganz oder teilweise oxydiert werden.

5. *Aus Wasserstoff und Bromverbindungen.* — So gibt z. B. AgBr beim Erhitzen auf hohe Temp. im Wasserstoffstrom HBr und metallisches Silber. Vgl. HOLLEMANN (*Unorganische Chemie, Leipzig* **1906**, S. 65).

b) *Darstellung.* 1. *Aus Br, P und wenig Wasser.* — Man zersetzt PBr_3 in einem Gasentwicklungsapparate mit sehr wenig W., oder bringt P mit Br und sehr wenig W. zusammen. BALARD. Da P, namentlich gelber, sehr heftig auf Br einwirkt, so wendet man zweckmäßig roten an. Geeignete Verhältnisse sind 1 T. P, 10 Br, 2 W.; bringt man P und W. zusammen und läßt das Br allmählich unter Umschütteln eintropfen, so entwickelt sich ein regelmäßiger Gasstrom. TOPSÖE.

MILLON (*J. Pharm.* [3] **1**, 299) erwärmt 1 T. P, 12.5 Br und 7.5 KBr mit wenig W. — Nach ED. LINNEMANN (*Ann.* **161**, (1872) 198) wird in einem Kolben ein Gemisch von viel Sand und P befeuchtet, mit Sand überschichtet und nun langsam Br zufließen gelassen. Das Verfahren wurde von FILETI u. CROSA (*Gazz. chim. ital.* **21**a, 64; *J. B.* **1891**, 393) in der Weise modifiziert, daß die noch Br enthaltenden HBr-Dämpfe durch einen Zylinder mit Asbest, dem roter P beigemischt und der mit konz. HBr befeuchtet ist, durchgeleitet werden. S. auch RICHARDSON (*Compt. rend.* **88**, (1879) 135). — Bei der Rk. erfolgt eine Teilung der Elemente des W., indem der O sich mit dem P, der H mit dem Br vereinigt. Für sich ist das Br nicht fähig, das W. zu zersetzen, da dies mit einer Vermehrung der freien Energie verbunden wäre. Verbindet man aber mit diesem Vorgang einen anderen, durch welchen eine erhebliche Verminderung derselben eintritt, so daß die Gesamtbilanz des Vorganges auf eine Verminderung hinauskommt, so wird der Vorgang möglich. Der Hilfsvorgang ist hier die Verb. des O mit dem P, bei welcher große Energiemengen frei werden. OSTWALD (*Anorganische Chemie, Leipzig* **1900**, S. 232).

2. *Aus Brom und H_2S.* — Nachdem das in dem Umsetzungsgefäß für Br und H_2S enthaltene W. sich mit HBr gesättigt hatte, wird weiter aufgelöstes Br durch eingeleitetes H_2S in gasförmig entweichendes HBr verwandelt. ALEX. NAUMANN (*Ber.* **9**, (1876) 1574). — H_2S, aus einem kontinuierlichen Apparat entwickelt, streicht durch Br, das in einem hohen und engen Gefäß enthalten und mit W. oder besser wss. HBr überschichtet ist; das austretende HBr passiert eine Lsg. von KBr oder HBr, worin roter P suspendiert ist. Das entwickelte Gas ist vollkommen rein und namentlich frei von H_2S. RECOURA (*Compt. rend.* **110**, (1890) 784). — Nach KORNDÖRFER (*Arch. Pharm.* **242**, 156; *C.-B.* **1904** I, 984) verläuft bei Ggw. einer größeren Menge W. die Rk. nach: $H_2S + 2Br = 2HBr + S$; bei Ggw. von nur wenig W. tritt eine Nebenreaktion unter B. von S_2Br_2 ein.

3. *Aus Br und $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 oder SO_2.* — Man erwärmt Br mit feuchtem $Na_2S_2O_3$. GLADSTONE. — Man erwärmt 6 T. kristallisiertes Na_2SO_3 mit 1 T. W. und 3 T. Brom. MÈNE. — Durch Einw. von SO_2 auf Br bei Ggw. einer gesättigten Lsg. von HBr. LÉGER (*Compt. rend.* **115**, (1892) 946). — SO_2 ist geeigneter als roter P, da dieser arsenhaltig ist. Durch zwei- bis dreimalige Dest., eventuell unter Zusatz von $BaBr_2$, wird H_2SO_4 entfernt. A. SCOTT (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 69; *C.-B.* **1900** I, 844).

4. *Aus Br, Calciumhypophosphit und W.* — Man mischt 4 T. kristallisiertes Calciumhypophosphit mit 1 T. W. und 5 T. Br, wobei sich das Gas schon bei gewöhnlicher Temp. entwickelt. MÈNE (*Compt. rend.* **28**, 478; *Ann.* **72**, (1849) 225).

5. *Aus KBr und H_2SO_4.* — Man erhitzt KBr mit (3/4 T., LÖWIG) konz. H_2SO_4. — Hier mengt sich dem Gase, durch Schütteln mit Hg entziehbarer, Bromdampf und SO_2 bei, um so weniger, je größer die Kristalle des KBr und je weniger überschüssig die konz. H_2SO_4 ist. BALARD. S. auch LÉGER (*Compt. rend.* **115**, (1892) 946). (Vgl. S. 240, Darst. von wss. HBr nach 5).)

6. *Aus Br und HJ.* — Man leitet trockene HJ durch ein U-Rohr, welches Br enthält, wobei gasförmige, aber freies Br enthaltende Säure erhalten wird. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **64**, 705; *J. B.* **1867**, 175).

7. *Aus Brom und Wasserstoff.* — Man leitet die gemengten Gase durch eine glühende Platinröhre. HARDING (*Ber.* **14**, (1881) 2085). S. auch V. MERZ u. HOLZMANN (*Ber.* **22**, (1889) 867). Nach NEWTH (*Chem. N.* **64**, 215; *J. B.* **1891**, 392) wird ein Gemenge von H und Bromdämpfen durch eine erhitzte Glasröhre geleitet. In der Röhre befindet sich ein Platindraht, der durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Erhitzt

man das in einer Waschflasche befindliche Br, durch welches H hindurchgeht, auf 60°, so mengt sich dem letzteren die notwendige Menge Br bei. S. auch E. HOPPE (*D. R.-P.* 166598 (1903); *C.-B.* **1906** I, 418), vgl. bei HCl, S. 81; LORENZ (*Engl. P.* 25073 (1894). Vgl. auch LASSAR-COHN (*Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, Spezieller Teil* **1907**, S. 375). (Vgl. S. 236 bei Bildung.)

8. *Aus Br und organischen Substanzen.* — Man leitet Bromdampf durch Paraffin, welches auf 185° erhitzt ist, dann durch eine U-Röhre, welche P und feuchte Glasstücke enthält, wodurch der letzte Rest Br in HBr umgewandelt wird. Es bleibt ein bromhaltiger kohliger Rückstand, welcher sich bei lang fortgesetzter Operation bei 180° unter Abgabe von HBr weiter zersetzt. CHAMPION u. PELLAT (*Compt. rend.* **70**, (1870) 620). S. auch GASSMANN (*Schw. Wchschr. f. Pharm.* **31**, 107). — Durch Einwirkung von Br auf Benzol oder Toluol. WILLGERODT (*C.-B.* **1889** II, 618). Nach BRUYLANTS (*Ber.* **12**, (1879) 2059) läßt man Br auf Copaivaöl einwirken. (150 g Br geben 142 g HBr.) S. auch KASTLE u. BULLOCK (*Am. Chem. J.* **18**, 105; *J. B.* **1897**, 496).

9. *Aus wss. HBr und wasserentziehenden Mitteln.* — Zur Darst. von gasförmigem HBr wird die 48%ige wss. Säure mit wasserfreiem $CaBr_2$ erwärmt. FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 444). S. auch VANDENBERGHE (*Maandbl. naturw.* **22**, 35; *J. B.* **1898**, 378), der konz. wss. Säure auf P_2O_5 auftropfen läßt.

B. *Flüssiger Bromwasserstoff.* — Gasförmiger HBr wird durch Druck oder Kälte verflüssigt. (Vgl. Physikalische Eigenschaften, S. 241.) — HBr läßt sich auch mit Hilfe von Holzkohle ähnlich wie Cl (s. dort, S. 57) verflüssigen. MELSENS (*Compt. rend.* **77**, 781; *J. B.* **1873**, 23).

C. *Fester Bromwasserstoff.* — Bei der durch Verdunsten von Ae. und CO_2 im Vakuum erzeugten Kälte entsteht aus dem HBr-Gas eine feste Masse. FARADAY (*Berzel. J. B.* **25**, 22). S. auch MELSENS (*Compt. rend.* **77**, (1875) 781). (Vgl. S. 243 Physikalische Eigenschaften.)

D. *Wässerige Bromwasserstoffsäure.* a) *Bildung.* — Das Bromwasserstoffgas wird vom W. schnell und reichlich unter Wärmeentw. absorbiert, BALARD; und vom Eise, indem dasselbe schmilzt. LÖWIG.

b) *Darstellung.* 1. *Aus PBr_3 und Wasser.* — 1. Man zersetzt PBr_3 durch W. und fängt das entweichende Bromwasserstoffgas in W. oder in wss. Bromwasserstoffsäure auf, so daß eine kalt gesättigte Lsg. entsteht. Die so dargestellte Säure enthält noch viel PBr_3, sie wird daher erhitzt und das entweichende Gas in W. oder reiner, destillierter HBr aufgefangen. Die rückständige Lsg. dient zu einer neuen Darst., entweder, direkt, zur Absorption des aus PBr_3 dargestellten Gases, oder, nach der Dest., zur Bereitung der gesättigten Lsg. KEKULÉ (*Ann.* **130**, 14; *J. B.* **1864**, 147).

2. *Aus P, Br und Wasser.* — Man übergießt in einem Kolben, dessen Korkstöpsel einen Scheidetrichter und ein doppelt gebogenes Gasleitungsrohr trägt, welches zu einem, aus drei Kugeln bestehenden, zur Hälfte mit W. gefüllten Absorptionsapparate führt, 1 T. roten P mit soviel W., daß die Menge desselben, einschließlich des im Absorptionsapparat enthaltenen, 15 T. beträgt. In den Scheidetrichter bringt man 10 T. Br und läßt dieses in den Kolben tropfen, wobei anfangs jeder Tropfen schwache Verpuffung und Lichterscheinung bewirkt, aber, sobald eine gewisse Menge HBr gebildet ist, die Einw. ruhiger vor sich geht, hierauf durch Umschütteln befördert und endlich durch Erwärmen beendigt wird. Bei der hierauf vorzunehmenden Dest. zeigt das Destillat beständig wachsende Konz., bis die Siedetemp. auf

125^0 bis 126^0 gestiegen ist; steigt gegen Ende die Temp. noch höher, so wird es wieder schwächer, wahrscheinlich weil die rückständige Phosphorsäure dann allmählich W. abgibt. Topsöe. S. W. Knops Darstellungsweise (*Pharm. C.-B.* **1854**, 436; *J. B.* **1854**, 311) und Markoë (*C.-B.* **1876**, 127). Vgl. S. 237, bei gasförmigem HBr.

3. *Aus Br, H_2S und Wasser.* — Man leitet durch W., welches wenig Br enthält, H_2S, fügt wiederholt kleine Mengen Br zur Fl., so oft der H_2S vorwaltet, und filtriert vom gefällten Schwefel ab. Balard. Hierbei entsteht Bromschwefel, welcher sich in dicken Nebeln verflüchtigt und mit W. zersetzt. Löwig. (Vgl. S. 238.)

4. *Aus Br, S und Wasser.* — Nach C. Harms (*N. Br. Arch.* **86**, 148; *J. B.* **1856**, 300) wird Br mit S und W. zusammengebracht. — Man läßt Br bei Ggw. von W. auf Schwefel einwirken, neutralisiert die gebildete H_2SO_4 mit MgO und destilliert. Rother (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 554).

5. *Aus KBr und H_2SO_4 (oder anderen Säuren).* — Man destilliert 1 T. KBr mit $^3/_4$ T. konz. H_2SO_4 und 12 T. W. und befreit das Destillat durch Aussetzen an die Luft vom freien Brom. Löwig. — Nach Feit u. Kubierschky (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 444) wird grobgepulvertes KBr und H_2SO_4, D. 1.41, destilliert. Nach nochmaliger Dest. erhält man eine bei 126^0 übergehende, farblose Fl. mit 48%₀ HBr. — KBr wird durch H_2SO_4 zersetzt und nach der Kristallisation und Entfernung des größten Teils des K_2SO_4 die Lsg. destilliert. Squibb (*Pharm. J. Trans.* [3] 8, 727; *J. B.* **1878**, 216). — Nach De Witt C. Wade (ebenda [3] 8, 1003; *J. B.* **1878**, 216) ist es einfacher, die Zers. des Bromids durch Weinsäure auszuführen und die gebildete wss. HBr von dem Ditartrat durch Filtration zu trennen. — Nach Grüning (*Russ. Z. Pharm.* **22**, 213; *J. B.* **1883**, 283) wird KBr mit Phosphorsäure erhitzt und das entwickelte HBr in W. geleitet.

6. *Aus $BaBr_2$($CaBr_2$) und H_2SO_4.* — Man zersetzt in W. gelöstes $BaBr_2$ durch die angemessene Menge verd. H_2SO_4 und filtriert. Glover (*Phil. Mag. J.* **19**, 92). — Nochmals empfohlen von E. Göbel (*J. B.* **1880**, 266). Bei der Darst. aus $CaBr_2$ und verd. H_2SO_4 soll keine Zers. in freies Br eintreten.

7. *Aus $ZnBr_2$ und H_2SO_4.* — Man versetzt 225 T. $ZnBr_2$ in einer Retorte mit rechtwinklig gebogenem Hals mit 180 T. W. und nach erfolgter Lsg. mit 196 T. wasserfreier H_2SO_4 und destilliert das Gemenge aus dem Ölbade. Zur Befreiung von mitgerissener H_2SO_4 wird die Säure nochmals über $BaBr_2$ rektifiziert. A. Sommer (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, 20; *J. B.* **1884**, 1720).

8. *Aus AgBr und H_2S.* — Man zerlegt unter W. befindliches AgBr mit H_2S, dessen Überschuß man durch Schütteln mit AgBr fortnimmt, und destilliert. Schützt man dabei den Dampf vor dem Überhitzen, so wird ungefärbte Säure erhalten. Stas.

9. *Elektrolytisch aus Bromwasser.* — In ein galvanisches Element, das als negativen Pol Kohle enthält, bringt man gesättigtes Bromwasser und setzt Koksstückchen zu der Fl. Beim Schluß der Kette wird das Br durch den entwickelten H in HBr umgewandelt. Tolomei (*l'Orosi* **15**, 348; *J. B.* **1893**, 305). (Vgl. S. 234, bei Bromwasser.)

10. *Aus Brom und Wasserstoff.* — Man läßt das Gemisch von Br und H im feuchten Zustande mit durch W. in der Wärme zersetzlichen Metallbromiden in Wechselwirkung treten. (Vgl. S. 236 bei Bildung.) E. Hoppe (*D. R.-P.* 166598 (1903); *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1943).

Über die Darst. von wss. HBr s. auch FLETSCHER (*Pharm. J. Trans.* [3] **12**, 329; *J. B.* **1881**, 176). — Über die Verunreinigung einer HBr-Säure durch Ba s. COWLEY (*Pharm. J.* [4] **1896**, 385; *J. B.* **1896**, 355).

III. *Physikalische Eigenschaften.* A. *Gasförmiger Bromwasserstoff.* — Farbloses Gas, von sehr stechendem, Husten erregenden Geruch und sehr saurem Geschmack. Rötet Lackmus stark, erzeugt an der Luft dickeren Nebel als Salzsäure. BALARD. Spez. Gew. 2.71. LÖWIG. $D.^{-15}$ 2.989, $D.^{-28}$ 2.873; (normal 2.770). HBr besitzt bis nahe dem Sdp. normale DD. H. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **10**, 354; *J. B.* **1892**, 176). 1 Liter HBr wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3.6167 g. — Der Brechungsindex für D. ist 1.325 bei 10°. BLEEKRODE (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1886) 79). Über das Verhältnis der spez. Wärmen von HBr-Gas s. P. A. MÜLLER (*Wied. Ann.* **18**, (1880) 94). Die spez. Wärme bei konstantem Volumen ist nach STRECKER (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 85) 0.16 (Luft 0.1684).

Bildungswärme nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, 678; *J. B.* **1877**, 113):

H + Br (flüssig) = HBr-Gas ..... 9500 cal.
H + Br (fest) = HBr-Gas ..... 9400 cal.
H + Br (Gas) = HBr-Gas ..... 13500 cal.

Bildungswärme für HBr (aus fl. Br): 8440 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **2**, (1882) 28), 7108 cal. FAVRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 890, 936, 971). Wärmetönung der B. von 1 Mol. HBr aus Bromdampf und H bei etwa 60°: 12300 cal., bei derselben Temp. diejenige des HCl 22040 cal. Der Unterschied von 9740 cal. entspricht der höheren Affinität des Cl zum Wasserstoff. THOMSEN. — Freie Bildungsenergie aus Potentialmessungen berechnet für HBr: 11950, Bildungswärme: 8400 cal. M. DE K. THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 731; *C.-B.* **1906** II, 295). — Kondensationswärme (bei der Absorption durch Kohle: 15500 cal. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 111). Über die Lösungswärme des HBr in W. s. S. 245 bei wss. HBr. Die Lösungswärme des HBr in A.: HBr + $24C_2H_5.OH$ ist + 23100 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 347; *J. B.* **1876**, 82).

B. *Flüssiger Bromwasserstoff.* — Farblose Fl., erstarrt bei —87°, FARADAY; —88.5°; kritische Temp. bei +91.3°, Sdp. —64.9. TH. ESTREICHER (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 603), —68.7 MC. INTOSH u. STEELE (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 450; *C.-B.* **1904** II, 398), —68.1 LADENBURG u. KRÜGEL (*Ber.* **33**, (1900) 637).

Dichtigkeiten des fl. HBr nach MC. INTOSH u. STEELE (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 141):

T (abs.)	D	D′	T (abs.)	D	D′
182	2.245		195.3		2.1932
184	2.237		196	2.191	
184.7		2.2337	198	2.183	
186.0		2.2286	198.2		2.1823
186	2.229		200	2.176	
188	2.222		200.4		2.1742
190	2.210		202	2.168	
192	2.206		203.8		2.1600
193.3		2.2047	204	2.160	
194	2.199				

D′ sind die experimentellen, D die interpolierten Werte. $D^{T'} = 2.157\ [1 + 0.0041\ (T-T')]$. (Vgl. S. 85 bei fl. HCl). Aus der D. wurde das *Molekularvolumen* beim Sdp. zu 37.4 berechnet. Die latente *Verdampfungswärme* eines g-Mol. HBr bei 760 mm Druck berechnet sich zu 17.4×10^{10} Erg. MC. INTOSH u. STEELE.

Dampfdruck von fl. HBr nach Mc. Intosh u. Steele:

Temperatur °C	Dampfdruck a mm	Dampfdruck b mm	Temperatur °C	Dampfdruck a mm	Dampfdruck b mm
—65			—87		283
—66		891	—87.1	284	
—67		835	—88		266
—68		785	—89		259
—68.4	775		—89.3	245	
—69		743	—90		247
—70		704	—91		239
—70.7	682		—92		222
—71		671	—92.8	214	
—72		635	—93		214
—73		609	—94		204
—74	575		—95		195
—75		549	—96		187
—76		519	—96.3	185	
—76.7	501		—97		177
—77		483	—98		167
—78		468	—99		157
—79		445	—100		147
—79.3	431.5		—100.7	142	
—80		432	—101		136
—81		402	—102		125
—82		381	—103		114
—83	357		—104		102
—84		340	—104.2	96	
—85		321	—105		90
—86		302			

(a sind die experimentellen, b die interpolierten Werte des Dampfdrucks.

Die kritische Temp. ist 91.3°. Der Temperaturkoeffizient für die Molekularoberflächenenergie im Temperaturgebiet 181° bis 204° absolut ist 2.03. Der Temperaturkoeffizient der Zähigkeit ist 0.58 %. Fl. HBr ist eine normale Fl. HBr ist in fl. H_2S ll., jedoch ohne Leitfähigkeit. Mc. Intosh u. Steele. — Fl. HBr ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Bleekrode (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 161). S. auch Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 54); Hittorf (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 161; **4**, (1878) 374). Die spez. Leitfähigkeit von fl. HBr ist etwa 0.05×10^{-6}. Der Widerstand ist also viel größer als der einer gewöhnlichen Probe destillierten Wassers. Mc. Intosh u. Steele.

$POCl_3$, PBr_5 und H_2S sind in fl. HBr l. Die Leitfähigkeit wird durch $POCl_3$ beträchtlich erhöht. Keine Vermehrung der Leitfähigkeit des fl. HBr (ebenso von HCl und HJ) bewirken: Na, Na_2S, Natriumbiborat, Na_2HPO_4, $NaNO_3$, $Na_2S_2O_3$, Na_4AsO_4, CrO_3, KNO_3, KOH, K_2CrO_4, K_2S, $KHSO_4$, Ferro- und Ferricyanid, NH_4Fl, $(NH_4)_2CO_3$, RbCl, CsCl, $MgSO_4$, $CaFl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, BaO, $Ba(NO_3)_2$, $BaCrO_4$. $CuSO_4$, $HgCl_2$, $ZnSO_4$, BCl_3, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$. CO_2, $SnCl_2$, PbO_2, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CN)_2$, PBr_3, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, Brechweinstein. Viele Äther, Ketone, Ester, Nitrile, allgemein Stoffe, die O oder N enthalten, bilden in fl. HBr (HCl und HJ) leitende Lsgg. Die Kohlenwasserstoffe, obwohl in einigen Fällen in allen Verhältnissen l., leiten nicht. Die Auflösung der leitenden Stoffe ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet. Dies weist auf chemische Vorgänge zwischen dem leitenden gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel hin und viele der entstehenden Verbb. sind von Archibald u. Mc. Intosh (*J. Chem. Soc.* **85**. (1904) 919) isoliert worden. So bildet Äther und HBr die Verb. $(C_2H_5)_2O$, HBr mit dem Schmp. —42°; dieser kommt die Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>O<\!\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}$ zu. Es wurden quantitative Messungen der Leitfähigkeit der Lsgg. verschiedener

organischer Verbb. in fl. HBr durchgeführt; ferner wurden die Molekulargewichte durch Messung der Siedepunktserhöhung und die Überführungszahlen bestimmt. Mc. Intosh u. Steele. — In fl. HBr sind eine Anzahl von Alkoholen l. Sie kann aber den einen A. auflösen, während ein anderer, von diesem nur wenig verschiedener unl. ist. Die molekulare Leitfähigkeit dieser Lsgg. nimmt in nahezu allen Fällen mit steigender Konz. schnell zu. In einigen Fällen von verd. Lsgg. der einfacheren Alkohole nimmt die molekulare Leitfähigkeit entweder mit zunehmender Konz. ab oder sie bleibt sich gleich. Diejenigen Alkohole, welche sich lösen, leiten auch den elektrischen Strom. Die Temperaturkoeffizienten sind in einigen Fällen positiv, in anderen negativ. Auch viele organische Säuren lösen sich in fl. HBr und bilden leitende Lsgg. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt hierbei in den verd. Lsgg. meist mit der Konz. zu und die Temperaturkoeffizienten sind positiv. Archibald (*Vorträge auf der 34. Hauptversammlung der American Chemical Society*, Ref. *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 910). — S. auch Mc. Intosh u. Steele (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 450; *C.-B.* **1904** II, 398); Steele, Mc. Intosh u. Archibald (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 320; *C.-B.* **1905** I, 655); Walker, Mc. Intosh u. Archibald (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 134; *C.-B.* **1904** II, 975).

C. *Fester Bromwasserstoff.* — Farblose und undurchsichtige Masse. Schmp. —86.7, Faraday (*Berzel. J. B.* **25**, 22); Schmp. —87.9° bis —88.5°, Th. Estreicher; —86, Mc. Intosh u. Steele; —86.1, Ladenburg u. Krügel.

D. *Wässerige Bromwasserstoffsäure.* a) *Farbe, spezifisches Gewicht, Siedepunkt, Dampfspannung.* — Farblose Fl., färbt sich, falls sie jodfrei ist, auch in halbgefüllten Flaschen nicht beim Stehen. Stas. Sie raucht im konz. Zustande, wirkt (konz.) sehr ätzend und zerstört die Epidermis; schmeckt sehr sauer. — Die höchst konz. Säure zeigt 1.78 spez. Gew., enthält im ccm 1.46 g HBr oder 82.02%, der Formel HBr,H_2O entsprechend (Ber. 82.02% HBr). Champion u. Pellat (*Compt. rend.* **70**, (1870) 620). Diese gesättigte Säure verliert beim Erhitzen Gas (und W.), bis sie zu einer unverändert destillierbaren wss. Säure geworden ist, welche bei 125 bis 125.5° unter 758 mm Druck (bei 124° unter 747 mm Druck), Topsöe, bei 126°, Bineau, Champion u. Pellat, Calm (*Ber.* **12**, (1879) 613) siedet. Diese hat $D.^{20}$ 1.486, Bineau, Kämmerer (*Pogg.* **138**, (1869) 103); D. 1.48, Champion u. Pellat; D. 1.49, Topsöe. Sie enthält dann 46.83% HBr, Bineau; 48.17%, Topsöe, annähernd der Formel $HBr,5H_2O$ entsprechend (Ber. 47.37% HBr). Schwächere Säure verliert beim Destillieren W., bis diese Konz. erreicht ist. Bineau. Die Säure von konstanter Zus., welche man durch Kochen schwächerer oder stärkerer als Rückstand bekommt, enthält, wenn bei 752 bis 762 mm Druck destilliert wurde, 47.38 bis 47.86% HBr und siedet bei 126° unter 760 mm Druck, aber hier, wie bei der Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, ist die Konz. des Rückstandes vom Druck abhängig, so daß bei 1952 mm Druck der konstante Gehalt des bei 153° sd. Rückstandes 46.3% HBr beträgt. Roscoe (*Ann.* **116**, 214; *J. B.* **1860**, 65).

Im Exsikkator neben konz. H_2SO_4 und KOH verliert konz. Bromwassserstoffsäure W., bis der Rückstand aus 49.46% HBr, 50.54 H_2O besteht, der Formel $2HBr,9H_2O$ (Ber. 50.00% HBr) entsprechend. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 257; *Berzel. Jahresber.* **24**, 74). — Durchleiten von trockener Luft durch wss. Bromwasserstoffsäure bewirkt, indem von der Konz. abhängige Mengen von HBr und W. verdampfen, die Entstehung einer für jede Temp. verschiedenen, aber bei ein und derselben Temp. konstant zusammengesetzten Säure, welche bei längerem Durchleiten von Luft als Ganzes verdampft. Der Gehalt dieser bei 16° entstehenden Säure an HBr beträgt 51.65, der bei 100° zurückbleibenden 49.35%. Roscoe.

Die Zunahme der D. ist nicht wie bei Chlorwasserstoffsäure der proz. Zunahme proportional. Wright. — 1 Vol. H_2O löst bei 10° ungefähr 600 Vol. HBr. Berthelot (*Compt. rend.* **76**, 679; *J. B.* **1873**, 81). — Das Dichtemaximum einer 1.98%igen Lsg. von HBr ist bei 2.30°. Tammann. Vgl. Landolt-Börnstein (*Physikal.-Chem. Tabellen, Berlin* **1905**,

S. 205). Über die D. wss. HBr-Lsgg. s. auch MENDELEJEFF (*Grundlagen der Chemie, Petersburg* 1891, S. 546).

Gehalt der wässerigen Bromwasserstoffsäure an Bromwasserstoff. Nach H. TOPSÖE (*Ber.* **3**, (1870) 404).

(Spezifisches Gewicht, bezogen auf das des W. von gleicher Temp.)

Temp.	Spez. Gew.	Proc. HBr	Temp.	Spez. Gew.	Proc. HBr.	Temp.	Spez. Gew.	Proc. HBr.
14°	1.055	7.67	13°	1.200	24.35	13°	1.419	43.12
14°	1.075	10.19	13°	1.232	27.62	13°	1.431	43.99
14°	1.089	11.94	13°	1.253	29.68	13°	1.438	44.62
14°	1.097	12.96	13°	1.302	33.84	14°	1.451	45.45
14°	1.118	15.37	13°	1.335	36.67	13°	1.460	46.09
14°	1.131	16.92	13°	1.349	37.68	14°	1.485	47.87
14°	1.164	20.65	13°	1.368	39.13	14°	1.490	48.17

Nach WRIGHT (*Chem. N.* **23**, 242, *J. B.* **1871**, 222):

% HBr	$D.^{15}$	% HBr	$D.^{15}$
10.4	1.080	40.8	1.383
23.5	1.190	48.5	1.475
30.0	1.248	49.8	1.515

Dampfspannungen von HBr-Lsgg. bei verschiedenen Tempp. nach BAKHUIS-ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, 102; *J. B.* **1885**, 89):

	I.		II.		III.	
Temp.	Tension	HBr gelöst in 1 T. W.	Tension	HBr gelöst in 1 T. W.	Tension	HBr gelöst in 1 T. W.
—25°	10 cm	2.056	14 cm	2.120	30 cm	2.268
—20	13 „	„	18 „	„	37.5 „	2.267
—15	17.5 „	„	25 „	2.119	47 „	2.266
—11.3	21.6 „	2,055	31 „	2.118	57 „	2.265
—5	29.8 „	„	43 „	2.117	73 „	2.264
0	38 „	2.054	54 „	2.116	—	

(I. bei +13°, II. bei +8°, III. bei —5° gesättigt.)

Die Tension folgender Lsgg. kommt bei den angegebenen Tempp. dem Drucke einer Atm. gleich: Lsg. von 2.550 HBr in 1 T. H_2O bei —25°; von 2.473 HBr in 1 T. H_2O bei —20°; von 2.390 HBr in 1 T. H_2O bei —15°; von 2.350 HBr in 1 T. H_2O bei —11.3°; von 2.280 HBr. in 1 T. H_2O bei —5° und 2.210 HBr in 1 T. H_2O bei 0°. BAKHUIS-ROOZEBOOM. Vgl. auch D. KONOWALOW (*Wied. Ann.* **14**, 34; *J. B.* **1881**, 60).

b) *Elektrochemisches.* — Der Geschwindigkeitskoeffizient bei der *Inversion* des Rohrzuckers durch HBr ist 111.4 (HCl = 100) (vgl. HCl, S. 92). OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, 385; *J. B.* **1884**, 21). Mit steigender Verdünnung der HBr nimmt der Koeffizient etwas ab, während die elektrische Leitfähigkeit hierbei etwas zunimmt. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 307; *J. B.* **1885**, 11). Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der *Inversion* nimmt für HBr von 0.1- bis 0.5-n. Lsg. um 45% zu. (Für HCl in gleicher Weise um 32.0%.) Untersuchungen über die Einw. von KBr auf Lsgg. von HBr verschiedener Konzz., ausgehend von 0.05-n. Säure bis zu 0.0005-n. ergaben, daß kleine Mengen von Neutralsalzen viel stärker bei großer als bei kleinen Verdünnungen der Säure wirkten. Z. B. war die Einw. von 0.01 KBr auf 0.0005 HBr bei 52.5° ebenso groß (5%) wie diejenigen der fünffachen Menge (0.05 KBr) auf 0.002 HBr. Ist dagegen die Menge Neutralsalz nicht unbedeutend (0.2 bis 0.4 KBr), so vermindert sich diese Verschie-

denheit und es wird sogleich die Wirkung der Salzmenge nahezu proportional. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **4**, 226; *J. B.* **1889**, 96). Über die Änderung der Inversionskonstante mit der Temperatur s. SPOHR (*J. prakt. Chem.* **32**, 32; *J. B.* **1885**, 1719).

Elektrisches *Leitungsvermögen* von HBr: 101.0, Geschwindigkeitsgröße bei der Katalyse von *Methylacetat*: 98 (HCl = 100). OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **30**, 93, 225; *J. B.* **1884**, 265). — Über die Ätherifikation von HBr und Äthylalkohol s. A. VILLIERS (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1488). — Über das spez. Leitungsvermögen von wss. HBr s. KOHLRAUSCH (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1875**, 3; *math.-phys. Klasse* 287; *Pogg.* **159**, 233, *Ergbd.* **8**, 1; *J. B.* **1876**, 115).

Mokulares Leitungsvermögen (m) (*v = Volumen der Lsg.*) *nach* OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 433):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	80.4	83.4	85.1	86.6	87.9	88.9	89.4	89.6	89.7	89.5	88.9	87.6

c) *Thermochemisches.* — *Spezif. Wärme* (C) *und die Molekularwärme* (M) *der Lsgg.* $HBr.nH_2O$ *nach* ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, 323; *J. B.* **1886**, 188):

n	200	100	50	20.12	10	7.01	5.69	4.92
M	3566	1770	870	338.5	160.5	111.7	91.7	79.8
C	0.9688	0.9402	0.8876	0.7641	0.6154	0.5397	0.5005	0.4711

n	4.85	4.65	4.013	2.92	2.72	2.48	2.0	1.84
M	78.9	76.3	66.4	49.9	46.8	44.2	41.5	43.6
C	0.4694	0.4640	0.4340	0.3742	0.3608	0.3524	0.3553	0.3827

Die Zahlen stimmen gut mit älteren Bestimmungen von THOMSEN (*Pogg.* **142**, 337; *J. B.* **1870**, 95) und MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **39**, 217; *J. B.* **1870**, 105) überein.

Verdünnungswärmen (A) *der Lsgg.* HBr,nH_2O *in 200-n.* H_2O *bei* 15° *und Absorptionswärmen von HBr in* nH_2O (B) *nach* ROOZEBOOM:

n	A	B
0	20 000 cal.	0 cal.
1.84	64 740 „	13 260 „
2.00	60 180 „	13 920 „
2.25	5 350 „	14 650 „
2.50	4 800 „	15 200 „
2.75	4 300 „	15 700 „
3	3 850 „	16 150 „
4	2 700 „	17 300 „
5	2 100 „	17 900 „
6	1 600 „	18 400 „
7	1 200 „	18 800 „
8	1 100 „	18 900 „
10	1 000 „	19 000 „

Die *Absorptionswärme* von 1 Äq. HBr in 230 bis 760 H_2O ist 20 000 cal. für getrocknetes Gas und ebenso groß, 20 160 cal., für mit Wasserdampf gesättigtes Gas. Es besteht demnach kein Bromwasserstoffhydrat, welches bei gewöhnlicher Temp. eine merkliche Dampfspannung hat. 1 Vol. H_2O löst bei 10° ungefähr 600 Vol. HBr. Die größte Löslichkeit des HBr stimmt mit der größten Auflösungswärme überein. BERTHELOT. (*Compt. rend.* **76**, 679; *J. B.* **1873**, 81). — Nach FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 111) ist die Lösungswärme 19084 cal., nach THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* II. 400) für HBr, 400 aq. 19 940 cal. — Bildungswärme von (H,Br,aq.) aus fl. Br: 28 380 cal. THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 1533, **16**, (1883) 37; *Thermochemische Untersuchungen* II, (1882) 400). — H + Br = HBr gelöst + 33 500 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185, **16**, 442; *J. B.* **1878**, 110).

Neutralisationswärme von HBr: (NaOHaq., HBraq.) = 13748 cal., also gleich jener der HCl. THOMSEN (*Ber.* **4**, (1871) 922). S. auch FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 494). Bei Einw. von HBr auf NaBr tritt keine Wärmetönung von Bedeutung auf. Ein Äquivalent HBr setzt 0.645 Äq. H_2SO_4 aus 1 Äq. Na_2SO_4 in Freiheit. Das Verhältnis zwischen der *Avidität* der HBr und derjenigen der H_2SO_4 ist 1.82. Da die Avidität der H_2SO_4 im Verhältnis zur Avidität der HCl, welche als Einheit angenommen ist, nur 0.49 ist, so wird demnach die Avidität der HBr = 0.89. Die Bromwasserstoffsäure ist also eine etwas schwächere Säure als die HCl, aber bedeutend stärker als H_2SO_4. THOMSEN.

d) *Sonstiges.* — *Refraktionsäquivalent:* 20.63. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] **36**, (1868) 311). — *Refraktion* für HBr: 1.95. MASCART (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321). — Brechungsexponent für HBr(Na): 1.325; (weißes Licht): 1.330. BLEEKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884)). Über das *magnetische Drehungsvermögen* von HBr s. W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**, 680; *J. B.* **1889**, 327). — *Molekularvolumen* für HBr + nH_2O: $V = 18n + \frac{7}{n} + 25.5$. BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**, 679; *J. B.* **1873**, 81). — *Diffusionskoeffizient* von HBr: $497 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{sec.}$. UMOFF (*J. russ. phys. Ges.* **23**, 2, 335; ihre *J. B.* **1892**, 255). — Die Säuren HCl, HBr, HJ stehen in Hinsicht auf *Diffusionsgeschwindigkeit* einander ebenso nahe wie in ihrem *Leitungsvermögen*:

	Diffundierte Moleküle	Leitungsvermögen	Lösungswärme
HCl	989	323	17500
HBr	965	311	20000
HJ	994	328	19000

J. H. LONG (*Wied. Ann.* 9, 613; *J. B.* **1880**, 73).

E. *Bromwasserstoffhydrate.* a) *Bromwasserstoffdihydrat.* — Durch Sättigen von W. mit HBr bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temp. wurde eine wss. Säure erhalten, deren Zus. sehr nahe der Formel $HBr,2H_2O$ kam. Bei Anwendung einer Kältemischung gelingt es diese Verb. in fester Form, als bei —11° schmelzende Kristallmasse zu erhalten. Diese Verb. entspricht dem Hydrat $HCl,2H_2O$ (vgl. S. 95). BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 279). — Nach H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 102; *J. B.* **1885**, 89) besitzt eine bei —3° gesättigte Lsg. genau die Zus. des Hydrats $HBr,2H_2O$. — Die stärkste wss. HBr-Lsg. enthält 69% HBr (vgl. S. 243) entsprechend dem Dihydrat (ber. 69.23%). Der Schmp. desselben ist —11.2°. PICKERING (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 111; *J. B.* **1893**, 305). — Die Bildungswärme von HBr + $2H_2O$ (fl.) ist 14200 cal., von HBr + $4.5H_2O$ (fl.) 17500 cal. BERTHELOT. — Löst man das feste Hydrat $HBr,2H_2O$ von —15.5° in W. von 10° auf, so werden 1778 cal. entbunden. Das fl. Hydrat von derselben Temp. gibt 4823 cal., so daß die Schmelzwärme —30.45 beträgt. Für die B. des festen Hydrats bei —15° folgt 16.920 cal. Die Werte für die spez. Wärme und die Molekularwärme der wss. Lsgg. von HBr (vgl. oben S. 245) erreichen in der Nähe von $HBr.2H_2O$ ein Minimum. ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, 323; *J. B.* **1886**, 188). — Über die Dissoziation des Hydrats $HBr,2H_2O$ s. ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 433; **4**, (1884) 108, 133; **5**, 325, 351; *J. B.* **1884**, 230, 217; **1886**, 170, 172); VAN'T HOFF (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 414; *J. B.* **1885**, 217).

b) *Andere Hydrate.* — Das *Monohydrat* HBr,H_2O entsteht, wenn HBr,$2H_2O$ mit HBr-Gas unter verstärktem Druck behandelt wird. Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, 363; *J. B.* **1886**, 189). — Nach S. U. Pickering (*Phil. Mag.* [5] **36**, 111; *J. B.* **1893**, 305) läßt die Dichtigkeitskurve bei den wss. Bromwasserstofflsgg. nur zwei schwache Knicke erkennen. Die stärkste Säure enthält 69 % HBr, entsprechend dem *Dihydrat.* Das *Trihydrat* HBr,$3H_2O$ mit 60 % HBr schmilzt bei —48°. Durch die Kurve wurde auch ein *Tetrahydrat* mit ca. 53 % HBr angedeutet. Dasselbe bildet größere, durchsichtige Kristalle mit dem Gefrierpunkt —55.8°. Lsgg. mit 47 bis 38 % HBr konnten selbst bei Abkühlung bis —80° nicht zum Gefrieren gebracht werden, eine 43%ige Lsg. sogar nicht bis —95°. Die Kurve der Dichtigkeit deutet auch noch unbestimmt ein *Pentahydrat* an. Pickering. Vgl. auch wss. HBr, S. 243.

IV. Chemisches Verhalten des gasförmigen und wässerigen Bromwasserstoffs.

1. *Beim Erhitzen für sich und bei Gegenwart von Sauerstoff.* — Das Gas wird nicht zersetzt, wenn man es für sich oder mit O gemengt durch eine glühende Glasröhre leitet, oder wenn man in dieses Gemenge eine flammende Kerze bringt. Balard. Eine Mischung von 2HBr + O verwandelt sich durch 10 Stunden erhitzt auf 500 bis 550° vollständig in H_2O und Br_2. Berthelot (*J. B.* **1878**, 101). — Aus konz. HBr-Säure wird durch O-freies Br abgeschieden. Berthelot (*Compt. rend.* **108**, (1889) 24, 157, 477). — HBr wird bei 700° nicht zersetzt. Hautefeuille. — Bei Erhitzung von HBr auf ca. 700° und plötzlicher Abkühlung konnte eine Dissoziation qualitativ nachgewiesen werden (0.3 bis 0.9 %). M. Bodenstein (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 61). Der Spaltungsgrad von HBr berechnet sich nach Haber (*Thermodynamik technischer Gasreaktionen* **1905**, S. 95) zu 0.15 % bei 727°. — Die elektromotorische Kraft von H_2(HBr)Br (k) ist für 30°: 38×10^{-20}; 6×10^{-8} % HBr sind zerfallen:

T absolut	k	% dissoziiert
1000°	89×10^{-8}	0.18
2000°	10×10^{-4}	6.0

M. Bodenstein u. A. Geiger (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 70).

2. *Bei der Einwirkung des Lichts.* — Die Einw. des Sonnenlichtes auf in einer Glasröhre befindlichen HBr bewirkte auch nach 50 Tagen keine Veränderung. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 206; *C.-B.* **1900** II, 938). — Eine Zers. von gasförmigem HBr durch das Sonnenlicht wird eingeleitet, wenn die Mischung desselben mit O Feuchtigkeit genug enthält. Trockenes oder nicht genügend feuchtes HBr ist vollkommen beständig, selbst bei einem großen Überschuß von Sauerstoff. A. Richardson (*J. Chem. Soc.* **51**, 801; *J. B.* **1887**, 365). S. auch H. E. Armstrong (*J. Chem. Soc.* **51**, 806; *J. B.* **1887**, 365).

3. *Gegen H_2SO_4.* — Konz. H_2SO_4 zersetzt sich mit wss. HBr nur wenig in SO_2, W. und Brom. Balard. — Die Zers. der bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf KBr entstehenden HBr durch die H_2SO_4 ist deren Menge proportional. Bei einem Verhältnis von 1 Mol. H_2SO_4 : 2 Mol. KBr werden 3.22 % HBr, bei einem solchen von 1 : 1 8.3 %, bei 2 : 1 19.88 %, bei 3 : 1 31.30 % HBr zersetzt. Bei Anwendung verdünnterer H_2SO_4 tritt bis zu einem Gehalt von 30 % Hydrat noch keine Zers. des HBr ein und bis zu 75 % H_2SO_4 in der Lsg. ist diese Zers. noch sehr gering, nur 0.64 % HBr. Addyman (*J. Chem. Soc.* **61**, 94; *J. B.* **1892**, 534). S. auch E. Léger (*Compt. rend.* **115**, 946; *J. B.* **1892**, 534). Vgl. S. 240 bei Darst. von HBr. Über das Verhalten von HBr gegen $S_2O_5Cl_2$ s. dort S. 203.

4. *Gegen Phosphor und P_2O_5.* — P wirkt auf gelösten HBr bei gewöhnlicher Temp. nicht ein. Im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 120° ist dagegen die Rk. eine sehr rasche und Bromphosphonium sublimiert an den oberen Teil der Röhre. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, (1880) 883). Im Sonnenlicht erfährt HBr eine Einw. durch feuchten roten P, wobei sich Kristalle von PH_4Br an den Gefäßwänden absetzen. Die Rk. soll der Gleichung $2P + 3H_2O + HBr = PH_4Br + H_3PO_3$ entsprechen. A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* **51**, 801; *J. B.* **1887**, 365). — Durch P_2O_5 wird HBr absorbiert. BAYLEY u. FOWLER (*J. Chem. Soc.* **53**, 755; *J. B.* **1888**, 468).

5. *Gegen HNO_3.* — Läßt man HBr zu gasförmiger HNO_3 treten, so erfolgt nur eine schwache Reaktion. AUSTEN (*Am. Chem. J.* **11**, 172; *J. B.* **1889**, 333). — HNO_3 zersetzt sich mit wss. HBr anfangs langsam, dann schneller, besonders beim Erwärmen, in NO_2, W. und Br. Das Gemisch von HBr und HNO_3 löst Au und Platin. BALARD.

6. *Gegen Chlor und Halogensauerstoffsäuren.* — Chlorgas bildet mit HBr-Gas HCl und scheidet Br ab, bei Überschuß an Cl entsteht Chlorbrom. BALARD. Vgl. bei Chlorbrom. — Über das Verhalten von HBr gegen Chlorate, Bromate und Jodate s. bei diesen Verbb. und S. 252 bei Bromiden.

7. *Gegen Metalle.* — K entzieht bei gewöhnlicher Temp., Sn bei schwachem Erhitzen dem Gase das Br, 1/2 Vol. Wasserstoff zurücklassend. BALARD. (Vgl. auch S. 250, Bromide, Darst. 3.) Über die Lösungsgeschwindigkeit von Mg in HBr s. KAJANDER (*Ber.* **13**, (1880) 2387). — Hg zerlegt HBr bei 100° in 50 Stunden, bei gewöhnlicher Temp. im Laufe eines Jahres in Wasserstoff und Merkurobromid. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 492; *J. B.* **1856**, 300). S. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **89**, (1879) 684). — Nach BAILEY u. FOWLER (*J. Chem. Soc.* **53**, 755; *J. B.* **1888**, 468) findet die Einw. von Hg auf HBr schneller als auf HCl statt; während beim HCl nur W. gebildet wird, läßt sich beim HBr eine reichliche Menge von H nachweisen. — Außer den Metallen der alkalischen Erden und der Eisen-, Zinn-, Cadmiumgruppe werden auch Pb, Cu, Ag von HBr angegriffen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 619). S. auch HARDING (*Ber.* **14**, (1881) 2085). — Über die Einw. von wss. HBr auf Cr: TH. DÖRING (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 393; *C.-B.* **1906** II, 10). — Über die Geschwindigkeit der Einw. von HBr auf bleihaltiges Zn: SPRING u. VAN AUBEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **11**, (1887) 505).

8. *Gegen Metalloxyde.* — PbO und Ag_2O zersetzen das Gas bei gewöhnlicher Temp. in Metallbromid und W.; die meisten übrigen basischen Metalloxyde bewirken dieselbe Zers. in der Hitze. BALARD.

9. *Gegen Metallsäuren, Peroxyde und Persäuren.* — Metallsäuren und Peroxyde, wie Sb_2O_5, MnO_2, Pb_3O_4 zersetzen sich mit der wss. HBr in Bromid und Brom. BALARD. — Über die Einw. von Persulfaten auf HBr s. DITTRICH u. BOLLENBACH (*Ber.* **38**, (1905) 747). — Wss. HBr, weniger energisch auch HBr, wird durch Sulfomonopersäure unter Entw. von Br zersetzt. E. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 2267). — Über das Verhalten zu Ammoniumpersulfat: R. ENGEL (*Compt. rend.* **118**, 1263; *J. B.* **1894**, 2428). — Über die Einw. von HBr auf Vanadate: SMITH u. MEYER (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 735; *J. B.* **1895**, 509).

10. *Gegen einige Salze.* — Über die Geschwindigkeit der Rk. zwischen HBr und Marmor: SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 173; *J. B.* **1887**, 22). — Über die Einw. von HBr auf Nitrate und Phosphate: SMITH u. MEYER (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 735; *J. B.* **1895**, 509). — Die Löslichkeit von $BaSO_4$ in 40%iger HBr ist 1 : 2500. HASLAM (*Chem. N.* **53**, 87; *J. B.* **1886**, 1929).

11. *Gegen Glas.* — Bei zweijährigem Aufbewahren einer mit HBr gefüllten Glasröhre wurde die B. von etwas wss. HBr beobachtet. Das W. war durch langsame Einw. des HBr auf die Alkalisilikate (Sulfate?) des Glases entstanden. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 206; *C.-B.* **1900** II, 938).

12. *Bei der Elektrolyse.* — Über die Elektrolyse von wss. HBr: BARTOLI u. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 37; *J. B.* **1883**, 224). FAVRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 860, 936). — Vgl. auch bei Bromate.

13. *Gegen einige organische Verbindungen.* — Durch Einleiten von trockenem HBr in Eisessig bis zur Sättigung wurden Kristalle von $(C_2H_4O_2)_2$,HBr erhalten. A. TSCHITSCHIBABIN (*J. russ. phys. chem. Ges.* **38**, 1104; *C.-B.* **1907** I, 798). Mit Essigester wurde eine Verb. $(CH_3COOC_2H_5)_2,(HBr)_3$, vom Schmp. —40° dargestellt. MC. INTOSH (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 588; *C.-B.* **1906** II, 101). Vgl. auch S. 241 fl. HBr, Physikalische Eigenschaften.

V. Anwendung. — Man verwendet HBr in der chemischen Analyse; s. E. A. ATKINSON (*J. Chem. Soc.* **20**, 797; *J. B.* **1898**, 753); HARDING (*Ber.* **14**, (1881) 2085); ferner zur Darst. von Bromiden (vgl. dort S. 250) und in der organischen Synthese für Bromierungszwecke. Vgl. diesbezüglich LASSARLOHN (*Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien,* Spezieller Teil, **1907**, S. 376 ff.).

VI. Physiologisches Verhalten. — Das HBr-Gas hat einen sehr stechenden, Husten erregenden Geruch und sehr sauren Geschmack; ruft auf der Haut Jucken und Entzündung hervor. BALARD. Die konz. wss. Säure wirkt sehr ätzend und zerstört die Epidermis.

VII. Bromide. — Die wss. HBr ist eine einbasische, starke Säure. Sie ist etwas schwächer als HCl, aber bedeutend stärker als die H_2SO_4. Avidität von HBr: 0.89 (HCl = 1). THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **1**, (1882) 154). Die Neutralisationswärme von HBr (mit NaOH) ist gleich jener von HCl. Vgl. S. 239 die bei wss. HBr angegebene Literatur. Ferner die ältere Literatur: SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 318; *N. Tr.* **18**, 2, 170; Ausz. *Pogg.* **14**, (1828) 111); O. HENRY (*J. Pharm.* **15**, 49; *N. Tr.* **20**, 1, 165; *Kastn. Arch.* **16**, 138); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 382; *J. Pharm.* **16**, 648; *Br. Arch.* **37**, 322).

Übersicht: A. Normale Bromide, S. 249. — B. Saure Bromide, S. 254. — C. Doppelbromide, S. 254. — D. Andere Bromidadditionsverbindungen, S. 255. — E. Physiologische Wirkung der Bromide, S. 255. — F. Anwendung, S. 255.

A. *Normale Bromide.* a) *Vorkommen.* — Im Mineralreich, in Wässern usw. vgl. S. 218 bei Br, Vorkommen.

b) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus Br und Metallen.* — K, As, Sb und Sn verbinden sich mit fl. Br unter lebhafter Feuererscheinung, ersteres unter Verpuffung; Bi, Fe und Hg verbinden sich mit Br in der Kälte ohne Feuererscheinung, in der Hitze mit solcher; Au verbindet sich in der Kälte allmählich, Pt nicht. BALARD. LÖWIG. — Auch das in W. gelöste Br vereinigt sich mit vielen Metallen. — Über die thermischen Verhältnisse bei der Vereinigung von Br mit den Metallen zu Bromiden s. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 101). (Vgl. auch S. 231 bei Br.) Über die Darst. von „Bromeisen" (Ferroferribromid, Fe_3Br_8) vgl. KUBIERSCHKY (*Kaliindustrie* **1907**, S. 72).

2. *Aus Br und Metalloxyden, -hydroxyden, -karbonaten.* — Über glühendes KOH, NaOH, BaO oder CaO geleiteter Br-Dampf bildet unter Feuererscheinung und Entw. von O Metallbromid; aus Alkalikarbonaten treibt das Br zugleich CO_2 aus. Das Ag_2O zersetzt es in der Kälte. Die Sulfate des K, Mg, Zr und Zn werden in der Hitze nicht zersetzt. BALARD. Mit wss. Alkalilaugen bildet Br Metallbromid und -hypobromit, bei überschüssigem Br Alkalibromat. (Vgl. S. 231.) — Wss. NH_3 bildet mit Brom NH_4Br und N nach: $4NH_3 + 3Br = 3NH_4Br + N$ mit Spuren von $(NH_4)OBr$, SCHÖNBEIN, FRESENIUS. (S. auch bei NH_4Br und NH_4OBr.) Vermischt man Br mit NH_3 und Kalkmilch, so wird $CaBr_2$ erhalten. STAS. In entsprechender Weise gewinnt CASTELHAZ (*Compt rend.* **70**, 1050; *C.-B.* **1870**, 357) NaBr.

3. *Aus HBr und Metallen.* — Mehrere Metalle entziehen der HBr das Br, entweder wenn man HBr-Gas über das nötigenfalls erhitzte Metall leitet (vgl. S. 248 bei HBr) oder wenn man sie mit der wss. Säure zusammenbringt. — Die Einw. von gasförmigem HBr auf Ag erfolgt schon bei Zimmertemp. (In 5 Tagen verbinden sich 53.8% Br mit Ag; bei 300° 93.1% in 4 Tagen.) POTILITZIN (*Ber.* **13**, 2044; *J. B.* **1880**, 12).

4. *Aus HBr (oder HBr im status nasc.) und Metalloxyden.* — Mit HBr zusammengebrachte Metalloxyde bilden bei gewöhnlicher oder höherer Temp. Metallbromid und Wasser. — KLEIN (*Ann.* **128**, 237; *J. B.* **1863**, 155) stellt aus Br, P und W. (phosphorsäurehaltige) HBr dar und neutralisiert mit Kalk oder Magnesia alba. Nach LIEBIG vgl. PFEIFFER (*Kaliindustrie*, S. 336) werden H_3PO_4 und HBr in die Baryumverbindungen übergeführt, von denen das Phosphat unl. ist, während das $BaBr_2$ durch K_2SO_4 in KBr umgewandelt werden kann. — FAUST (*N. Br. Arch.* **131**, 126; *J. B.* **1867**, 175) bringt 1 T. S, 12 T. Br und aus 7 T. CaO bereitete Kalkmilch zusammen und entfernt das gleichzeitig gebildete $CaSO_4$ mittels A. ($2S + 6Br + 4CaO = 3CaBr_2 + CaSO_4$.)

5. *Durch Erhitzen einiger Bromate für sich oder mit Kohle.* — (Vgl. unter Bromate.) Man bringt Br mit W. und der richtigen Menge Alkalihydroxyd zusammen, dampft die Fl. ab bis zur Trockne und glüht das Gemenge von Bromid und Bromat für sich oder mit Kohle. — Oder man löst Br in überschüssigen Lsgg. von $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$, verdunstet zur Kristallisation, fällt die Bromate mit 90%igem A. und gewinnt die Bromide aus der Lsg. nach Dest. des A. durch Abdampfen und Kristallisation, aus den abgeschiedenen Bromaten durch Glühen mit Kohle. HENNER u. HOHENHAUSEN (*Ann.* **128**, 237; *J. B.* **1863**, 155).

6. *Durch Einwirkung von Brom auf Chloride.* — Cl wird durch Br aus dem KCl nur in sehr geringer Menge verdrängt, selbst bei einem großen Überschusse von Br; deutlicher ist die Verdrängung beim $BaCl_2$ und noch viel mehr beim AgCl. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 343; *J. B.* **1880**, 136; **1883**, 163). Vgl. auch P. JULIUS (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 523); LASSAREW (*Ber.* **23**, (1890) 546); POTILITZIN (*Ber.* **9**, (1876) 1025: *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 167; **38**, (1882) 258; *Ber.* **17**, (1884) 1308); HUMPIDGE (*Ber.* **17**, (1884) 1838). — Auch bei gewöhnlicher Temp. kann Br das Cl aus AgCl, KCl, NaCl und $BaCl_2$ verdrängen, wenn auch nur sehr langsam. POTILITZIN. — Bei 120° getrocknetes AgCl wird bei ein- bis zweistündiger Behandlung mit Br-Dampf vollständig in AgBr umgewandelt. JULIUS.

7. *Durch Einwirkung von Br auf Jodide.* — Bei der Einwirkung von Br auf Jodide entstehen unter Abscheidung von J die entsprechenden Bromide. — Bei den Halogenen Cl, Br und J nimmt die Ionisierungstendenz mit steigendem At.-Gew. ab. Bei der Einw. des Halogens mit niedrigerem At.-Gew. auf die Lsg. eines Salzes der Wasserstoffsäure des Halogens mit höherem At.-Gew. geht daher das Ion des letzteren in den elementaren Zustand über, während jenes sich in das Ion verwandelt. Vgl. H. DITZ u. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082. — Wird ein getrockneter mit Br beladener Luftstrom über geschmolzenes AgJ geleitet, so erfolgt leicht und vollständig Umwandlung in AgBr. JULIUS.

8. *Durch Einwirkung von HBr auf Chloride.* — Im allgemeinen werden die Chloride durch HBr zersetzt gemäß den thermischen Werten; es können aber auch die Bromide (wenn auch viel schwieriger) durch HCl zersetzt werden. Die umkehrbare Rk. ist abhängig von dem Massenverhältnis, dem Druck und der Temp. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 102; *Compt. rend.* **92**, 488; *J. B.* **1881**, 1123).

9. *Durch Einwirkung von mit Br oder HBr gesättigtem Petroleum auf Oxyde.* — In gleicher Weise wie das entsprechende Verfahren zur Darst. von Chloriden. (Vgl. S. 105, unter 12).) WARREN (*Chem. N.* **55**, 192; *J. B.* **1887**, 381).

10. *Durch Einwirkung von Br auf Sulfide.* — S. C. WENDLER (*Wagners Jahresber.* **1863**, 291).

11. *Aus CuBr, H_2S und $KHCO_3$.* — CuBr wird in W. suspendiert und durch H_2S zerlegt, dessen Überschuß durch eine Lsg. von Br in KBr beseitigt wird; das hierauf durch Sättigung mit $KHCO_3$ erhaltene Bromid ist sulfathaltig. LANGBEIN (*Dingl.* **213**, (1874) 354). (Vgl. auch bei KBr, Bd. II, 1, S. 107, und bei den „Jodiden".)

12. *Aus „Bromeisen".* — Dieses bildet das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Bromide von K, Na und NH_4. Vgl. KUBIERSCHKY (a. a. O., S. 75).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Bromide sind den Chloriden sehr ähnlich, bei gewöhnlicher Temp. fest, meist schon bei geringer Hitze schmelzbar und bei höherer meistens verdampfbar. Sie sind schwieriger verdampfbar als die entsprechenden Jodide, leichter als die entsprechenden Chloride, und zwar wächst bei den Verbb. des J. Br und Cl mit ein und demselben Metall die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältnis mit dem Atomgewicht. Bunsen (*Ann.* **138**, 263; *J. B.* **1866**, 772).

Die meisten Bromide lösen sich reichlich in W. Unl. oder fast unl. sind CuBr, HgBr, TlBr, $PbBr_2$ und AgBr. — Die Alkalibromide stehen (ähnlich wie die Chloride, s. S. 106) in derselben Reihenfolge in bezug auf ihr Molekularvolumen, Diffusionsgeschwindigkeiten, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption. J. H. Long (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 71). — Über die Viskosität der Lsgg. der Bromide von K, Na, NH_4 s. Sprung (*N. Arch. phys. nat.* **53**, 112; *J. B.* **1875**, 38). — Über die Bildungswärme der Bromide s. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* **3**, (1883) 533); über die Lösungswärme s. Thomsen (ebenda **3**, (1883) 25).

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Nur wenige Metallbromide (Au, Pt) geben in der Hitze das Br ab. An der Luft geglüht, zerfallen mehrere in Bromdampf und Metalloxyd. Berthelot.

2. *Gegen Chlor.* — Cl treibt in der Hitze das Br aus unter B. von Chlorid. Balard. — Nach Potilitzin (*Ber.* **12**, (1879) 695) werden aus NaBr durch überschüssiges Cl im zugeschmolzenem Rohre bei 20° 5.48 % Br in 36 Stunden ausgetrieben. Auf wasserfreies $BaBr_2$ wirkt Cl nur gegen 100° ein. — Die vollständige Überführung der Chloride in Bromide erfolgt durch Cl bei Ggw. von etwas W. vollständig. F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 77). — Bei der Einw. von Cl-Gas auf AgBr bei erhöhter Temp. wird dieses unter Freiwerden des Br vollständig in AgCl verwandelt. Eine ähnliche Zers. findet statt, wenn man auf feuchtes AgBr starkes Chlorwasser gießt; es wird dadurch rötlichbraun und beim Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von freigewordenem Brom. Rose-Finkener (*Handb. d. analyt. Chem.* **1**, (1867) 726). — Leitet man Cl-Gas in eine farblose Lsg. eines Metallbromids, so wird diese durch das freigewordene Br gelbrot oder gelb gefärbt. Dasselbe bewirkt Chlorwasser oder ein Zusatz von Chlorkalklsg. zu der angesäuerten Bromidlsg. Rose-Finkener (a. a. O., S. 728). (Vgl. auch unter b) 7).) Die Rk. wird empfindlicher, wenn man ein Lösungsmittel für Br, wie CS_2 oder $CHCl_3$ [auch CCl_4, Ditz], nicht aber Benzol, Moride (*Compt. rend.* **35**, 789; *J. B.* **1852**, 720) oder Ae., zusetzt. Noch bei 1 Br: 30.000 W. färbt sich das Lösungsmittel beim Durchschütteln der Fl. noch erkennbar blaßgelb. Bei Durchführung der Rk. muß ein großer Überschuß von Chlorwasser vermieden werden. R. Fresenius (*Anleitung zur qualitat. chem. Analyse* **1895**, S. 297). Mit CS_2 ist die Rk. empfindlicher als mit $CHCl_3$. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 46). Das freigemachte Br färbt Stärkekleister gelb. — Enthält die Lsg. gleichzeitig ein Jodid, so tropft man Chlorwasser ein, bis die Jodrk. verschwunden ist, dann bis zum Eintreten der Bromreaktion. Fresenius. Hat man zu einem Gemenge von Jodid und Bromid, welches mit $CHCl_3$ vermischt ist, Chlorwasser zugesetzt, bis die anfangs durch freiwerdendes Jod entstehende violette oder bei Verdünnung rosenrote Farbe wieder verschwunden ist, so färbt weiterer Zusatz von Chlorwasser jetzt, durch freiwerdendes Brom, das $CHCl_3$ gelb, dann orange, wieder gelb, endlich, wenn auf 1 Mol. Br 2 Mol. Cl verbraucht sind, gelbweiß, welche Färbung dem Einfach-Chlorbrom entspricht und durch mehr Chlorwasser allmählich verschwindet. A. Reimann (*Ann.* **115**, 140; *J. B.* **1860**, 626). Versetzt man bei Abwesenheit von Jodid mit HCl und klarem Stärkekleister, dann mit Chlorwasser bis zum Verschwinden der Jodreaktion, so wird die anfangs indigoblaue Lsg. bei Abwesenheit von Br durch Weinrot farblos, bei Anwesenheit von Br bräunlich orangegelb. Marsson (*N. Br. Arch.* **66**, 281; *J. B.* **1851**, 621).

3. *Gegen Säuren.* — HCl-Gas zersetzt die Bromide in der Glühhitze in Chlorid und HBr. BALARD. (Vgl. auch unter b) 8).) — AgBr wird von konz. HCl fast gar nicht oder nur in sehr geringem Grade selbst beim Erhitzen zersetzt. Es wird nur eine sehr geringe Menge davon gelöst, die bei Verdünnung mit W. wieder ausfällt. Wird hingegen feuchtes AgCl mit einer Lsg. von KBr geschüttelt, so findet bei Überschuß des letzteren vollständige Umwandlung in AgBr statt. FIELD. Vgl. ROSE-FINKENER (a. a. O., S. 726). — Konz. HNO_3 entwickelt aus KBr rotbraune Dämpfe, anscheinend ein Gemenge von NOBr, $NOBr_2$ (?). (Vgl. bei diesen Verbb.) LANDOLT. HNO_3 zersetzt beim Erhitzen die Bromide, mit Ausnahme des AgBr, unter Freiwerden von Br, das bei Verwendung von festem Bromid oder seiner konz. Lsg. entweicht. In stark verd. Lsgg. von Bromiden wird bei gewöhnlicher Temp. das Br weder durch HNO_3, selbst rote rauchende, noch durch eine Lsg. von salpetriger Säure in H_2SO_4 oder durch HCl und KNO_2 in Freiheit gesetzt. FRESENIUS (*Anleitung zur qualitat. chem. Analyse* **1895**, S. 297). [Wird eine verd. Lsg. von KNO_3 (25 ccm, enthaltend 0.12 g KNO_3) mit 25 ccm konz. HCl und 10 ccm 10%ige KBr-Lsg. versetzt, so ist nach Verlauf von 5 Minuten kein Br abgeschieden. $KClO_3$ wird (im Gegensatz zu KNO_3) unter gleichen Verhältnissen vollständig unter Bromabscheidung zersetzt. (Vgl. Chlorate, S. 148.) H. DITZ.] Über das Verhalten von Bromiden beim Erhitzen im HBr-Strom s. J. L. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 350). — Konz. H_2SO_4 scheidet aus den Metallbromiden Br ab unter B. von HBr und SO_2. Mit $KHSO_4$ geschmolzen, entwickeln sie SO_2 und Brom. BERZELIUS. Die Rk. mit konz. H_2SO_4 erfolgt zunächst nach: $KBr + H_2SO_4 = KHSO_4 + HBr$. Die gebildete HBr reagiert zum Teil mit der überschüssigen konz. H_2SO_4 nach: $2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + Br_2 + SO_2$. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 308). Die Zers. der bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf KBr entstehenhen HBr durch die H_2SO_4 ist deren verwendeter Menge proportional. Bei einem Verhältnis von 1 Mol. H_2SO_4 : 2 Mol. KBr werden 3.22% HBr, bei einem solchen von 1 : 1 : 8.3, bei 2 : 1 : 19.88, bei 3 : 1 : 31.30% HBr zersetzt. (Vgl. S. 247, HBr, Chemisches Verhalten.) ADDYMAN (*J. Chem. Soc.* **61**, 94; *J. B.* **1892**, 534). Über das Verhalten von konz. H_2SO_4 zu Bromiden bei Ggw. von Cu-, Ni-, Fe-, Co-, Mn-, Zn-, Hg-, Pt- und Au-Salzen s. D. VITALI (*L'Orosi* **12**, 225; *J. B.* **1889**, 337). — Trockene Borsäure zersetzt das KBr nicht in der Glühhitze außer bei Zutritt von W., wobei Kaliumborat und HBr entstehen. BALARD.

4. *Gegen Oxydationsmittel.* — Durch Erhitzen der Bromide mit Braunstein wird Br in Freiheit gesetzt. DOVERI u. STEFANELLI (*Cimento* **6**, 289; *J. B.* **1857**, 123). — Mit MnO_2 und H_2SO_4 wird, ähnlich wie bei den Chloriden (s. dort, S. 109), Br frei. (Vgl. auch S. 221 bei Br, Darst., und S. 255, Analytisches.) — Auch Hypochlorite, wie Chlorkalklsg., machen das Br frei, s. PHIPSON (*Compt. rend.* **65**, 176; *J. B.* **1867**, 838), desgleichen besonders in der Wärme H_2SO_4, HNO_3 (vgl. unter 3), $HClO_3$. Über das Verhalten von Chlorat, Bromat, Jodat bei Ggw. von Säuren zu Bromiden s. H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082). (Vgl. die einzelnen Halogenate.) — Zur Abscheidung des Br aus den Bromiden eignet sich auch ein Gemisch von BaO_2 und HCl, REYNOSO (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, 285; *J. B.* **1849**, 574) oder $KMNO_4$. O. HENRY (*J. Pharm.* [3] **27**, 123; *J. B.* **1855**, 790). Über die Einw. von $KMnO_4$ auf Bromide s. auch S. 255, Analytisches. — S. dort auch über die Einw. von PbO_2 und Essigsäure, BaO_2 und verd. H_2SO_4, Ammoniumpersulfat, $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, KJO_3 und verd. H_2SO_4. Über das Verhalten zu Kaliumpersulfatlsg. s. B. MERCK (*Pharm. Ztg.* **50**, 1022; *C.-B.* **1906** I, 397). — Nach L. L. DE KONINCK (*Bull. de l'Assoc. belge des chim.* **17**,

15, 157; *C.-B.* **1903** I, 1435, II, 523) wird reines KBr beim Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$ zum großen Teile unter B. von freiem Br zersetzt; die Rk. geht im O-Strom schneller vor sich als im CO_2-Strom, strebt einem Gleichgewichtszustand zu, nach dessen Erreichung die Zers. des Bromids nur noch unerheblich ist und verläuft analog der Zers. des KJ nach: $6KBr + 5K_2Cr_2O_7 = 8K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6Br$. Vermischt man das $K_2Cr_2O_7$ mit der Hälfte seines Gewichtes an K_2CrO_4, so wird die Zers. des KBr verhindert. Darauf ist zurückzuführen, daß ein Gemisch von KJ mit nur wenig KBr beim Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$ nur J, aber kein Br entwickelt. Das bei der Rk. gebildete K_2CrO_4 genügt, um eine Zers. des KBr unmöglich zu machen. DE KONINCK. — Mit K_2CrO_4 (oder $K_2Cr_2O_7$) und konz. H_2SO_4 erwärmt, geben die Bromide Br; wird dieses in W. aufgefangen, so wird die erhaltene Lsg. durch Zusatz von NH_3 oder Alkalilauge unter B. von Bromid (und Hypobromit) entfärbt; bei gleichzeitiger Ggw. von Chlorid geht zugleich $CrOCl_2$ über, welches mit NH_3 eine gelbe Fl. liefert. H. ROSE (*Analyt. Chem.* **1**, (1851) 572). S. auch C. ROTH (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 418). — Auch AgBr wird, wenn auch langsamer als die l. Bromide durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 zersetzt. KONINCK-MEINEKE (a. a. O., S. 309).

5. *Bei der Elektrolyse.* — Vgl. S. 222, bei Br, Darst. und bei Bromate.

6. *Sonstiges.* — Die im W. l. Bromide bleiben beim Abdampfen ihrer Lsg. entweder unverändert zurück oder sie entwickeln beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen HBr und hinterlassen Metalloxyd (Erdmetallbromide), oder sie zersetzen sich mit W. in Oxyd und wss. HBr, doch so, daß das Metalloxyd etwas Bromid zurückhält und in der wss. HBr etwas Oxyd gelöst bleibt (As-, Sb-, Bi-, Te-Bromide). — Die Bromide geben in neutraler oder saurer Lsg. mit $AgNO_3$-Lsg. einen gelblich-weißen, käsigen Niederschlag von AgBr, unl. in verd. HNO_3; l. nur in konz. wss. NH_3, LÖWIG, daher weniger l. in NH_3 als AgCl, ll. in KCN und $Na_2S_2O_3$, unl. in den wss. Lsgg. von Ammoniumsesqui- und -bikarbonat. — Das AgBr ist ohne Zers. schmelzbar, wird beim Erhitzen im H-Strom reduziert, ebenso durch Zn und Cd. Vgl. KONINCK-MEINEKE (a. a. O.). — Angesäuertes W. löst nicht über 1 Zehnmilliontel AgBr. STAS. S. auch LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 520). — In einer Lsg. von Bromid und Chlorid entsteht durch Zusatz von $AgNO_3$-Lsg. zuerst nur eine Fällung von AgBr. Das AgCl wird erst gefällt, bis dis Lsg. keine Bromionen mehr enthält. (Vgl. S. 109, Chloride.) — $HgNO_3$ erzeugt in Bromidlsgg. einen hellgelben Nd. von HgBr, Tl_2SO_4 einen weißen in W. wl. Nd. von TlBr, Bleisalzlsgg. in nicht zu verd. Bromidlsgg. eine weiße Fällung von $PbBr_2$, wl. in k., mehr l. (aber schwieriger l. als $PbCl_2$) in w. W. — $PdCl_2$ gibt mit Bromiden keinen Nd., mit $Pd(NO_3)_2$ erhält man braunes $PdBr_2$. (Größere Mengen von Chlorid verhindern die Rk., da $PdBr_2$ in Chloridlsgg., namentlich in NaCl-Lsg. ll. ist.) — Mit $CuSO_4$ und überschüssigem SO_2 entsteht, rascher in der Wärme, weißes CuBr. KONINCK-MEINEKE. — Durch Zusatz von etwas Aurichloridlsg. färben sich die Bromidlsgg. gelb bis orangerot infolge der B. von Auribromid. FRESENIUS.

Sämtliche Bromide (überhaupt sämtliche Bromverbb.) geben beim Schmelzen mit Alkalikarbonat eine M., welche das Br als Alkalibromid enthält. — Zusatz von Bromid zu einer mit CuO gesättigten Phosphorsalzperle bewirkt eine grünlichblaue Färbung der Lötrohrflamme. — Eine wss. Bromidlsg. mit $CuSO_4$ gemischt, gibt auf poliertem Ag einen schwarzen Fleck. BERZELIUS. — In konz. Lsg. mit $CuSO_4$, dann ohne Umrühren mit viel konz. H_2SO_4 versetzt, scheiden Bromide einen schwarzen Nd. von wasserfreiem $CuBr_2$ ab. H. ROSE. Vgl. auch VITALI (a. a. O.). — Über die Einw. von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle (z. B. HgO) auf wss. Lsgg. von Alkalibromiden s. W. BERSCH (*Z. physik. Chem.* 8, 383; *J. B.* **1891**, 54).

B. *Saure Bromide.* — Die von einbasischen Säuren gebildeten sauren Salze sind nach Berthelot u. L. de Saint Martin (*Compt. rend.* **69**, 464; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 311; *J. B.* **1869**, 49) und Berthelot (*Compt. rend.* **75**, 207, 263; *J. B.* **1872**, 85) in Lsg. nicht existenzfähig. (Vgl. Chloride, S. 110.)

Bisher dargestellte Bromsäuren nach Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 202): $HgBr_2,HBr,4H_2O$ — $CuBr_2,HBr,2H_2O$ — $AuBr_3,HBr,5H_2O$ — $IrBr_3,3HBr,3H_2O$ — $SnBr_4,2HBr,8H_2O$ — $PtBr_4,2HBr,8H_2O$ — $TeBr_4,HBr,5H_2O$. Der letzteren entsprechen keine Salze. Pfeiffer.

Über $HgBr_2,HBr,4H_2O$ s. Löwig (*J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 11, 283); über $CuBr_2,HBr,2H_2O$ (oder $3CuBr_2,2HBr,6H_2O$) s. Sabatier (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1260); über $AuBr_3,HBr,5H_2O$ s. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 337); über $IrBr_3,3HBr,3H_2O$ s. Birnbaum (*Dissert. Göttingen* **1864**); über $SnBr_4,2HBr,8H_2O$ s. Raymann u. Preis (*Ann.* **223**, (1884) 329); Seubert (*Ber.* **20**, (1887) 794); über $PtBr_4,2HBr,9H_2O$ s. Halberstadt (*Ber.* **17**, (1884) 2962); Topsoë (*N. Arch. phys. nat.* **35**, 58; **45**, 223; *J. B.* **1868**, 273); über $TeBr_4,HBr,5H_2O$ s. Metzner (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1448; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 245. Vgl. Pfeiffer (a. a. O.). — Über $TlBr_3,HBr$ s. V. Thomas (*Compt. rend.* **134**, (1902) 545).

C. *Doppelbromide.* — Vgl. über Doppelhalogenide S. 30: Doppelfluoride und S. 111 ff.: Doppelchloride.

Tabelle der Bromosalztypen nach Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 231):

II Cu	II Mg	II Zn	II Cd	II Hg	II Sn	II Pb
$CuBr_3M$	$MgBr_3M$		$CdBrM$	$HgBr_3M$	$SnBr_3M$	$PbBr_3M$
$CuBr_4M_2$		$ZnBr_4M_2$	$CdBr_4M_2$	$HgBr_4M_2$	$SnBr_4M_2$	$PbBr_4M_2$
		$ZnBr_4M_2$	$CdBr_5M_3$	$HgBr_5M_3$		
			$CdBr_6M_4$			$PbBr_6M_4$
			$Cd_2Br_7M_3$	Hg_2Br_5M		Pb_2Br_5M
			$Cd_3Br_8M_2$	$Hg_6Br_{13}M$		
			Cd_4Br_9M			

II Mn	II Co	II Ni	II Pd	II Pt
		$NiBr_3M$		
$MnBr_4M_2$	$CoBr_4M_2$		$PdBr_4M_2$	$PtBr_4M_2$
	$CoBr_5M_3$			

I Cu
$CuBr_2M$
$CuBr_3M_2$
Cu_2Br_3M

III Al	III Tl	III As	III Sb	III Bi	III Cr	III Fe	III Au	III Ir
$AlBr_4M$	$TlBr_4M$			$BiBr_4M$		$FeBr_4M$	$AuBr_4M$	
			$SbBr_5M_2$		$CrBr_5M_2$	$FeBr_5M_2$		
	$TlBr_6M_3$		$SbBr_6M_3$					$IrBr_6M_3$
	$Tl_2Br_9M_3$	$As_2Br_9M_3$	$SbBr_7M_4$	$Bi_2Br_9M_3$				
			$Sb_2Br_9M_3$					
			$Sb_3Br_{16}M_7$					

V Sb
$SbBr_7M_2$

IV Ti	IV Th	IV Sn	IV Pb	IV Se	IV Te	IV U	IV Os	IV Ir	IV Pt
					$TeBr_5M$				
$TiBr_6M_2$	$ThBr_6M_2$	$SnBr_6M_2$	$PbBr_6M_2$	$SeBr_6M_2$	$TeBr_6M_2$	UBr_6M_2	$OsBr_6M_2$	$IrBr_6M_2$	$PtBr_6M_2$
		$SnBr_8M_4$							

Literaturübersicht sämtlicher bisher bekannter Bromdoppelsalze siehe P. Pfeiffer (*Habilitationsschrift, Zürich* **1902**). S. auch H. L. Wells (*Am. Chem. J.* **26**, 389; *C.-B.* **1901** II, 1326).

D. *Andere Bromidadditionsverbindungen.* — Ebenso wie bei den Chloriden (vgl. dort S. 115) entstehen auch durch gleichzeitige Anlagerung verschiedener Mol. Verbindungen höherer Ordnung, wie zum Beispiel $\left[Sn^{Br_4}_{(OH_2)_2}\right](NH_4)_2$ oder $\left[Pt^{C_2H_4}_{Br_3}\right]K + 1H_2O$. Viele Bromide vereinigen sich mit NH_3, manche bilden mit den Oxyden desselben Metalls *Oxybromide.* — Über *Fluobromide* — $CaFl_2,CaBr_2$; $SrFl_2,SrBr_2$; $BaFl_2,BaBr_2$ — s. Defacqz (*Compt. rend.* **138**, 197; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, 337; *C.-B.* **1904** I, 631, 919). — Über eine durch Einw. von Br auf $SbCl_5$ entstehende Verb. von der wahrscheinlichen Zus. $SbFl_5,Br$. s. Ruff, Graf, Heller u. Knoch (*Ber.* **39**, 4310; *C.-B.* **1907** I, 391). — Über Halogenosalze, deren Säureradikale verschiedene Halogenatome enthalten, wie z. B. $\left[Tl^{Br_3}_{Cl_3}\right]Tl_3$, $\left[Tl^{Cl_4}_{Br_2}\right]Tl_3$, $\left[Tl^{Br_4}_{Cl_2}\right]Tl_3$, $\left[Tl^{Br_2}_{Cl_3}\right]Tl_2$, ferner $\left[Hg^{Cl_2}_{Br_2}\right]K_2$, $\left[Pt^{Cl_4}_{Br_2}\right]K_2$, $\left[Hg^{Br_2}_{Cl}\right]Cs$, usw. vgl. Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 78 ff.). S. auch über Thalliumchlorobromide V. Thomas (*Compt. rend.* **134**, (1902) 545). — Ebenso können sich Bromide mit Cyaniden, Rhodaniden, Nitriten, Sulfiten vereinigen. Endlich entstehen auch Verbb. durch Anlagerung von Alkoholen und Äthern an Bromide, wie z. B. $AlBr_3.O(C_2H_5)_2$, und durch Addition von organischen Schwefelverbb. wie z. B. $(CH_3)_2SZnBr$. Werner (a. a. O.).

E. *Physiologische Wirkung der Bromide.* — Reizwirkung von KBr auf Pflanzen: Aso (*Bull. of the College of Agric. Tokyo* **6**, 139; *C.-B.* **1904** II, 49). — Wirkung von KBr auf die Nervenzentren: Pisenti (*Ann. Chim. Farm.* [4] **7**, 183; *J. B.* **1888**, 2444). Verhalten der Br-Salze im menschlichen und tierischen Organismus: H. v. Wyss (*Arch. f. exp. Pathol.* **55**, 263; *C.-B.* **1906** II, 1077). — (Vgl. auch bei Br.)

F. *Anwendung.* — Die Bromide werden in großen Mengen in der Medizin angewendet, ferner in der Photographie und in der chemischen Analyse.

VIII. Analytisches. A. *Nachweis.* — (Vgl. die bei den Bromiden angegebenen Rkk.) Die Bromide verhalten sich ähnlich den Chloriden (s. dort, S. 115). Der Nd. mit $AgNO_3$ ist etwas weniger l. in NH_3 als AgCl, und unl. in Ammoniumkarbonat. (Vgl. S. 253, Bromide, Chemisches Verhalten.) — Durch das Spektrum der CuBr läßt sich die Ggw. des Br mit Sicherheit erkennen. A. Mitscherlich. Vgl. Rose-Finkener (*Handb. d. analyt. Chem.* **1**, (1867) 729). — Über den mikroskopischen Nachweis des Br s. Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 170); A. Percy Smith (*Pharm. C.-H.* **1886**, 638). — Über den Nachweis von *freiem Br* s. S. 235 bei Br. Vgl. auch Hager (*C.-B.* **1885**, 692; *J. B.* **1885**, 1899), (mittels β-Naphthol); Swarts (*Bull. Akad. Belg.* [3] **17**, 352, 359; *J. B.* **1889**, 2329) und Baubigny (*Compt. rend.* **125**, 654; **128**, 51; *J. B.* **1897**, 492; **1899**, 395) verwenden Fluoresceïn, welches bei Ggw. von freiem Br Eosin liefert. — Über den Nachweis von *Br in Bromiden* s. auch Vitali (*C.-B.* **1885**, 692; *J. B.* **1885**, 1899); Enell (*Pharm. Ztg.* **49**, 576; *C.-B.* **1904** II, 608), (mit $CuSO_4$ und konz. H_2SO_4); Donner (*Pharm. Ztg.* **41**, 453; *J. B.* **1896**, 2078), (mit $KMnO_4$ und verd. H_2SO_4); Kastle (*Am. Chem. J.* **17**, 704; *J. B.* **1895**, 2742), (mittels Benzolsulfonamid). — Über den Nachweis von Br *in organischen Substanzen*, vgl. S. 115 bei Chlor. Vgl. auch Seubert (*Ber.* **18**, 2644; *J. B.* **1885**, 72). — Über den Nachweis von Br *im Harn* s. Salkowski (*Z. physik. Chem.* **38**, 157; *C.-B.* **1903** I, 1435). — Über den Nachweis von *Bromiden neben Jodiden* s. S. 251, Bromide. Chemisches Verhalten. — Ist Jodid in großer Menge vorhanden, so fällt man durch allmähligen Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ die Hauptmenge des Jodids aus und prüft das Filtrat mittels Chlorwasser. Vgl. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 313). (Vgl. bei Jodiden.) — Über den Nachweis von *Brom neben Chlor* in den Halogeniden vgl. unten die Trennungsmethoden. S. auch diesbezüglich Senier (*Pharm. J. Trans.* [3] **14**, 1; *J. B.* **1883**, 1533); Barnes (*Pharm. J. Trans.* [3] **13**, 940; *J. B.* **1883**, 1530). — Über den Nachweis von *Chlor neben Brom* s. auch Jones (*Chem. N.* **89**, 229; *C.-B.* **1904** II, 62); Denigès (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, 481; *J. B.* **1890**, 2387). — Über den Nachweis von *HNO_3 neben HBr* s. Longi (*Gazz. chim. ital.* **13**, 482; *J. B.* **1883**, 1540).

B. *Bestimmung.* I. *Gewichtsanalytisch.* — Als AgBr durch Fällung mittels $AgNO_3$ in schwach salpetersaurer Lsg. — II. *Maßanalytisch.* — Die Bestimmung mittels *Silberverbb.* kann durch die bei den Chloriden (s. dort S. 116) angegebenen Methoden erfolgen. S. auch VOLHARD (*Ann.* **190**, (1877) 1). — Die Bestimmung kann auch auf jodometrischem Wege erfolgen nach Zersetzung mit $KMnO_4$ und Aluminiumsulfatlsg. und Auffangen des Br in KJ-Lsg. WHITE (*Chem. N.* **57**, 187; *J. B.* **1888**, 2527). — S. auch die Methoden von GUTZKOW (*Chem. N.* **58**, 190; *J. B.* **1888**, 2525), (Fällung als CuBr und Titration desselben mit NaOCl); DENIGÈS (*J. Pharm. Chim.* [6] **10**, 63; *J. B.* **1899**, 407), (mittels Anilin). — III. *Sonstige Methoden.* — HEINE (*J. prakt. Chem.* **36**, (1845) 184); FIGUIER (*Compt. rend.* **31**, (1850) 898); REIMANN (*Ann.* **115**, (1860) 140); PENNY (*J prakt. Chem.* **58**, (1853) 143); WHITEFIELD (*Ber.* **20**, (1887) 176 Ref.). — IV. *Bestimmung des Broms in organischen Substanzen.* — S. KEKULÉ (*Lehrb. Suppl.* (1861) 340; KRAUT (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 167), (auch für J); MALY (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 68), (auch für J); ZULKOWSKY (*Monatsh.* **6**, (1885) 447); BAUBIGNY u. CHAVANNE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 85), (auch für Cl). — Vgl. auch S. 116 die bei Chlor angegebenen Methoden.

V. *Trennung und Bestimmung von Br neben Cl in den Gemischen der Halogenide.* — *Literaturübersicht*: C. FRIEDHEIM u. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 407); W. VAUBEL (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 1219). — Die Anwendbarkeit der Methoden hängt davon ab, ob es sich um die Bestimmung von wenig Cl neben großen Mengen Br handelt (z. B. im käuflichen Br) oder um die Bestimmung von wenig Br neben viel Cl (z. B. in den Salzlsgg., welche als Ausgangsmaterial für die Br-Gewinnung dienen). — 1. *Direkte Methoden.* — Mittels geeigneter Oxydationsmittel wird aus dem Gemische das Br in Freiheit gesetzt, mittels Destillation getrennt und bestimmt; die Menge des Cl wird für sich im Rückstand ermittelt. Bei den meisten der angewendeten Oxydationsmittel wird durch Zusatz gewisser Säuren und Salze eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration eingehalten. — a) *Durch Kaliumpermanganat.* — BERGLUND (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 184), (Ggw. von $KHSO_4$; Anwendung eines kalten Luftstromes); WEISS (*Rep. anal. Chem.* **5**, (1885), (Ggw. von Ferrosulfat); WHITE (*Chem. N.* **57**, 187, 283; **58**, 229; *J. B.* **1888**, 2527); SCHIERHOLZ (*Monatsh.* **13**, (1892) 1), (Ggw. von Aluminiumsulfat in der Wärme); JANNASCH u. ASCHOFF (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 144), JANNASCH u. KÖLITZ (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 66), (Ggw. von Essigsäure; im Wasserdampfstrom); s. auch F. W. KÜSTER (*Verh. d. Ver. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1897**, 91; *J. B.* **1898**, 384); BAUBIGNY u. RIVALS (*Compt. rend.* **124**, (1897) 859; **125**, 527, 607). Vgl. auch BAUBIGNY (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1160, 1236, 1326), (mit $CuSO_4$ und $KMnO_4$). — b) *Durch Bleisuperoxyd und Essigsäure.* — VORTMANN (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 565; **25**, (1886) 172; *Monatsh.* **3**, (1882) 510). S. auch BERGLUND (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 196); L. MÜLLER u. KIRCHNER (*Ber.* **15**, (1882) 812); G. VORTMANN (*Ber.* **15**, (1882) 1106). — c) *Durch BaO_2 und verd. H_2SO_4.* — CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 174; *J. B.* **1883**, 1533). — d) *Durch Ammoniumpersulfat.* — R. ENGEL (*Compt. rend.* **118**, 1263; *J. B.* **1894**, 2428), (im Luftstrom bei 70—80°). — e) *Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure.* — DECHAN (*J. Chem. Soc.* **49**, 682; *J. B.* **1886**, 1910); FRIEDHEIM u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 417). S. auch CARNOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 187). — f) *Durch H_2O_2 und H_2SO_4.* — JANNASCH (*Ber.* **39**, (1906) 3655) (Dest. im CO_2-Strom). — g) *Durch Kaliumjodat und Schwefelsäure.* — BUGARSZKY (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 387). — S. auch BLAU (*Monatsh.* **17**, (1896) 547). — L. W. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 275; *C.-B.* **1907** I, 1597) verwendet KJO_3 und HNO_3, — h) *Durch Mangansuperoxyd und H_2SO_4.(HCl).* — Nach BERZELIUS (ROSE-FINKENER, *Analytische Chemie* **2**, (1871) 621) destilliert man nach Zusatz von MnO_2 und mäßig konz. H_2SO_4, fängt das Br und Cl in W. auf, sättigt dieses dann mit Cl und setzt KOH hinzu. Es entsteht $KBrO_3$ neben KCl und $KClO_3$. Durch Fällung mit $AgNO_3$ erhält man $AgBrO_3$ neben AgCl. Durch Digestion des Nd. mit Barytwasser entsteht $Ba(BrO_3)_2$, das eingedampft und in $BaBr_2$ umgewandelt wird.

2. *Indirekte Methoden.* — a) *Umwandlung der gefällten Silberhalogenide in metallisches Silber.* — Das Gemenge von AgBr und AgCl wird gewogen, hierauf im Wasserstoffstrom zu Ag reduziert und dieses wieder gewogen. — Die Reduktion kann auch eletrolytisch erfolgen. KINNICUTT (*Am. Chem. J.* **4**, 22; *J. B.* **1882**, 1264); WITHFIELD (*Am. Chem. J.* 8, 421; *J. B.* **1886**, 1910); GOOCH u. FAIRBANKS (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 349). — b) *Titrimetrische Bestimmung der Silberhalogenide und Wägung des Niederschlags.* — Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 333). — c) *Umwandlung der gefällten Silberhalogenide in AgCl.* — Durch Erhitzen im Cl- oder HCl-Strom. Die Umwandlung von AgBr in AgCl erfolgt mittels HCl viel langsamer als durch Cl. Die Anwendung des letzteren ist daher vorzuziehen. NIHOUL (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 441). Vgl. auch KONINCK-MEINEKE (a. a. O.). S. ferner ERCHENBECHER (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 636); KUBIERSCHKY (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 636), welche spezielle Methoden für die Bestimmung geringer Mengen Cl im Rohbrom angaben. — S. auch die Methoden von FEHLING und MARCHAND, vgl. ROSE-FINKENER (*Handb.* **2**, (1871)

622 ff.), bei welchen bei der Bestimmung des Br in Mineralwässern und Salzsolen durch Zusatz einer geringen Menge $AgNO_3$ die gesamte Menge des Br neben etwas Cl ausgefällt, das Br also zunächst angereichert wird. Vgl. auch PFEIFFER (*Kaliindustrie, Braunschweig* **1887**, S. 341). — d) *Destillation mit Chlorwasser.* — Man versetzt mit einem geringen Überschuß von Chlorwasser, leitet das Cl und Br enthaltende Destillat durch eine KJ-Lsg., bestimmt dann in einem aliquoten Teil derselben das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$. Durch Wägung des eingedampften Rückstandes eines anderen Teils der Lsg. wird die Gewichtsänderung gegenüber dem ermittelten Gewichte der ursprünglichen KJ-Lsg. bestimmt. Die Mengen des Cl (c) und Br (b) ergeben sich aus den Gleichungen $c = 0.797$ D. -0.295 J; $b = 1.295$ J -1.797 D. Dabei bedeuten J das durch Titration gefundene Gewicht des in der Vorlage abgeschiedenen J, D die Gewichtsabnahme, welche das KJ durch die Aufnahme von Cl und Br erlitten hat, WENSE (*Z. angew. Chem.* **8**, (1895) 13).

VI. *Sonstiges.* — Über die Untersuchung des offizinellen KBr s. H. CORMINBŒUF (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, 131; *C.-B.* **1906** I, 1847). Vgl. auch PFEIFFER (*Handb. der Kaliindustrie, Braunschweig* **1887**, S. 340). — Über die Bestimmung von *Br neben Rhodan* s. F. W. KÜSTER u. A. THIEL (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 41); — *von Br neben H_2S* s. CLASSEN u. O. BAUER (*Ber.* **16**, (1883) 1061).

Sog. Wasserstoffperbromid.

Die wss. Bromwasserstoffsäure löst Br mit dunkelroter Farbe und entwickelt es wieder an der Luft oder beim Erhitzen. BALARD. Auch W. fällt das von der konz. Säure zu nahezu 7 Mol. aufgenommene Br, bis eine Säure bleibt, welche auf 1 Mol. HBr 3 Mol. Br enthält. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 264; *Berzel. J. B.* **24**, 74). — Die wss. Alkalibromide nehmen so viel Br auf, wie sie bereits enthalten und bilden eine dunkelrote Fl., welche das überschüssige Br in der Hitze verliert. LÖWIG. — Auf Veranlassung von JAKOWKIN hat N. RICHTER-RJEWSKAJA (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 444; *C.-B.* **1903** II, 481) die Partialdruckveränderungen von wss. bromwasserstoffsauren Bromlsgg. bei 30° gemessen: Die Lsgg. von Br in wss. HBr sind bis zu einem gewissen Gehalte nicht einheitlich, sondern Emulsionen. — Der Dampfdruck von Br in Bromwasser wird durch Hinzufügung von HBr oder Bromiden herabgemindert. Wird HBr zu einer wss. Lsg. von Br in W. hinzugefügt, so nimmt die Intensität der Farbe in hohem Grade ab, die Lsg. wird viel heller. Eine solche Farbänderung weist auf einen chemischen Vorgang hin, der darin besteht, daß das Bromion Br addiert. TH. W. RICHARDS (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 556). — Nach L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 468) erhält man durch Auflösung von Br, statt in W. oder HCl, in $10^0/_0$iger KBr-Lsg. eine konzentriertere und neutrale Lsg., die sich für analytische Zwecke eignet. — Löslichkeitsbestimmungen von Br in Lsgg. von KBr und HBr wurden von BOERICKE (*Z. Elektrochem.* **11**, 57; *C.-B.* **1905** I, 654) durchgeführt. Bei 0° existieren zwei Sättigungskonzz., je nachdem die Lsgg. mit fl. Brom oder mit Bromhydrat geschüttelt worden waren. Bei 0° ist das Bromhydrat die beständigere Modifikation.

Die Löslichkeit beträgt im Liter:

		Bodenkörper Brom	Bodenkörper Bromhydrat
bei 0°	in 1-n. KBr	1.520 Mol. Br_2	1.360 Mol. Br_2
	„ 1-n. HBr	1.690 „ „	1.569 „ „
	„ Wasser	0.2595 „ „	0.1520 „ „
bei 25°	„ 1-n. KBr	0.2168 „ „	
	„ 1-n. HBr	0.2396 „ „	
	„ Wasser	0.0340 „ „	

Zieht man die Löslichkeitserniedrigung von unverbundenem Br durch die gelösten Elektrolyte in Betracht, so ergibt sich, daß in HBr und KBr mehr Br_2 gelöst ist, als der Formel HBr_3 und KBr_3 entspricht. Es sind daher wahr-

scheinlich auch Ionen Br_5 vorhanden. BOERICKE. — Auch F. P. WORLEY (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 209; *C.-B.* **1905** II, 668) bestimmte die Löslichkeit von Br in wss. Lsgg. von KBr verschiedenster Konz., und zwar bei 18.5 und 26.5°. Die erhaltenen Kurven entsprechen der B. einer Verb. KBr_3. Nach den für höhere Konzz. ermittelten Kurven dürften kleine Quantitäten höher bromierter Verbb. entstehen. — Über die Möglichkeit der Existenz des Baryumperbromids, $BaBr_6$ s. BERTHELOT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1619, **100**, (1885) 761). — Die von Bromiden aufgenommenen Br-Mengen lassen sich nicht quantitativ bestimmen, da die mit Br gesättigten Lsgg. ständig Br wieder abgeben. Kryoskopische Versuche ergaben nur eine geringe Änderung der Gefrierpunkte. Die Bromide der Erdalkalien geben mit Br einen tiefroten Kristallbrei, der auch bei gewöhnlicher Temp. so lange Br abgibt, bis weißes Bromid zurückbleibt. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113).

BROM UND SAUERSTOFF; BROM, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Übersicht: A. Unterbromigsäureanhydrid (?), S. 258. — B. Unterbromige Säure, S. 258. — C. Unterbromsäure(?), S. 261. — D. Bromige Säure, S. 261. — E. Bromsäure, S. 261. — F. Perbromsäure(?), S. 268.

Ältere Literatur:

Unterbromigsäureanhydrid und Unterbromige Säure: W. DANCER. *J. Chem. Soc.* **15**, 477; *Ann.* **125**, 237; *J. B.* **1862**, 72.
Bromsäure: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **45**, (1830) 203.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **52**, (1841) 79; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 364; — *Pogg.* **55**, (1842) 63; *J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 225.
H. KÄMMERER. *J. prakt. Chem.* **85**, 452; *J. B.* **1862**, 75; — *J. prakt. Chem.* **90**, 190; *J. B.* **1863**, 154; ausführl.: *Pogg.* **138**, (1869) 390.

A. Unterbromigsäureanhydrid(?).

Das Brom vereinigt sich gleich dem Chlor nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff.

Nach GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* **14**, (1842) 951) läßt sich die Unterbromige Säure mittels HgO als Gas erhalten. DANCER erhielt aus Br und überschüssigem trockenen HgO bei 100° ein wie Chlorkalk riechendes bleichendes Pulver, Quecksilberbromid und -hypobromit enthaltend, bei Überschuß von Br eine nicht bleichende feste Masse, in beiden Fällen wurde viel Sauerstoff frei. Feuchtes HgO erzeugt mit Br freie unterbromige Säure, welche aber vom W. absorbiert wird, und welche beim Erwärmen der Masse auf 30° unter B. von Bromsäure, oder, falls sie sich als unterbromige Säure entwickelt, in Br und O zerfällt. [Nach diesen Angaben ist die Verb. nicht existenzfähig. DITZ.]

B. Unterbromige Säure. HOBr.

(*Oxybromsäure*, KÄMMERER.)

Nur in wss. Lsg. und in Form von Salzen bekannt.

I. *Bildung u. Darstellung.* 1. *Als Alkalihypobromit.* — Bei Zusatz von Br zu überschüssiger, verd. Alkalilauge, Alkalikarbonatlsg. oder zu Lsgg. von Alkalisalzen schwacher Säuren. Mit KOH erfolgt die Rk: $2KOH + Br_2 = KOBr + KBr + H_2O$. Dabei entsteht wenig oder kein Alkalibromat. BALARD. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 291). (Vgl. bei Hypobromite.) Die bei Anwendung verd. Kalilauge erhaltene bleichende Fl. liefert beim Erhitzen kein bleichendes oder Br-haltiges Destillat. Die aus Br und wss. Lsgg. von Alkalikarbonaten (oder -phosphaten) unter Entw. von CO_2 erhaltene gelbe bleichende Fl. entfärbt sich an der Luft oder bei 30° unter Entw. von Br und Verlust ihres Bleichvermögens. DANCER. — Das Gemisch von Bromwasser mit so viel wss. NH_3, daß es deutlich alkal. reagiert (welches den größten Teil des Br als NH_4Br enthält), zeigt die Eigenschaften

der Hypobromite. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 84, (1861) 385). (Vgl. Ammoniumhypobromit.) — Bei der Elektrolyse von Alkalibromidlsgg. (vgl. Bromate) entsteht primär Hypobromit.

2. *Als Calcium- oder Baryumhypobromit.* — Br-Dampf wird von festem $Ca(OH_2)$ (und ähnlich von Barythydrat) absorbiert unter B. eines rotbraunen Pulvers, welches dem Chlorkalk ähnlich riecht und bleicht, auf Zusatz von W. entfärbt wird und mit überschüssigem W. eine nach dem Filtrieren schwachgelbe Lsg. bildet, aus welcher verd. Mineralsäuren Br frei machen. Auch CO_2 scheidet aus der konz. Lsg. Br ab; aus der sehr verd. Lsg. werden durch langsames Einleiten von CO_2 und Dest. im Vakuum Br und HOBr erhalten. DANCER. — Durch Vermischen von $Ca(OH)_2$ mit überschüssigem Br und Abdunsten des Bromüberschusses neben KOH erhielt BERZELIUS (*Jahresber.* 10, (1831) 130) eine geruchlose, trockene, hellzinnoberrote Masse, welche mit wenig W. vermischt gelb wurde und eine gelbe bleichende Lsg. bildete; durch viel W. wurden $Ca(BrO_3)_2$, $CaBr_2$ und ungelöst bleibendes $Ca(OH)_2$ erhalten. Vgl. Näheres bei Chlorkalk uud Bromkalk.

3. *Als wss. Lsg. von HOBr.* — Bei der Einw. von Bromwasser auf HgO oder $Hg(NO_3)_2$, auf Ag_2O oder $AgNO_3$. BALARD. SPILLER (*Chem. N.* 6, 249 u. 253; *J. B.* 1862, 71). — a) Mit HgO bildet Bromwasser eine wl. Verb. von $HgBr_2$ mit HgO und eine Lsg. von Quecksilberhypobromit und HOBr, aus welcher sich letztere durch Dest. im Vakuum gewinnen läßt. BALARD. — Man schüttelt Bromwasser mit HgO und fügt zu der gelblichen Fl. wiederholt weitere Mengen von Br und HgO. Hat die Lsg. einen Gehalt von 6.21 T. Br als HOBr in 100 ccm erreicht, so wird sie schon bei 30° zersetzt; verd. Lsgg. lassen aber bei der Dest. im Vakuum, unter gleichzeitiger B. von $HBrO_3$, anfangs stärkere HOBr, bis zu 0.736 Br in 100 ccm enthaltend, dann schwächere übergehen. DANCER. — Über das Verhalten von Bromwasser zu Mercurinitrat und -acetat s. SCHÖNBEIN (vgl. bei Bromwasser. — b) Schüttelt man Bromwasser mit überschüssigem Ag_2O, so verschwindet die Farbe des Br durch B. von wss. HOBr. DANCER. Bei Zusatz von Br zu k. wss. $AgNO_3$-Lsg. scheidet sich die Hälfte des Br als AgBr ab, die andere Hälfte bleibt als bleichende HOBr gelöst. J. SPILLER (*Chem. N.* 1, 38; *J. B.* 1859, 97). Destilliert man unter gewöhnlichem Luftdruck, so geht anfangs freies Br, später ein strohgelbes bleichendes Destillat über; Dest. im Vakuum bei 50 mm Quecksilberdruck, wobei die Fl. bei 40° siedet, liefert nur letzteres Destillat. DANCER. — Auch SENDERENS (*Compt. rend.* 104, (1887) 75) wies bei der Einw. von Br auf $AgNO_3$ die B. von HOBr nach. — c) Bei Ggw. von W. wird Brom durch Fluor zu HOBr oxydiert. Auch $BrFl_3$ zersetzt sich mit W. unter B. von HOBr. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] 9, (1906) 241).

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Strohgelbe Fl. DANCER. — Aus den ermittelten Bildungswärmen der Hypobromite (s. dort) und mit der Annahme, daß verd. HOBr bei der Verb. mit Basen ebensoviel Wärme entwickle wie die HOCl, nämlich 9500 cal., ergibt sich für die Bildungswärme der HOBr: Br_2 (fl.) + O + W. = Br_2O verd. —13 400 cal.; Br_2 (Gas) + O + W. = Br_2O verd. —6000 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 84, 680; *J. B.* 1877, 109). — Die Bildungswärme von Br_2O in wss. Lsg. aus den Elementen (Br_2O,aq.) = —16 190 cal.) von HOBr (Br,O,H,aq.) = +26080 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* II, (1882) 401).

III. *Chemisches Verhalten.* — Die wss. Lsg. von HOBr zersetzt sich beim Erhitzen auf über 60° unter Freiwerden von Br und B. von $HBrO_3$; bei Ggw. von $AgNO_3$ kristallisiert $AgBrO_3$ aus. DANCER. — Sie zersetzt Ag_2O, SPILLER, entwickelt dabei Sauerstoff, wird farblos und verliert unter Abscheidung von AgBr ihr Bleichvermögen. Aus wss. $AgNO_3$-Lsg. scheidet sie langsam AgBr ab. DANCER.

IV. *Zusammensetzung.* — DANCER stellte das relative Verhältnis zwischen Br und O durch Analyse von wss. unterbromiger Säure fest.

V. *Hypobromite, Unterbromigsaure Salze.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. *Durch Einwirkung von Brom auf Alkalilaugen* (vgl. bei HOBr, I. 1) u. 2)). — Bei der Einw. von Br auf Alkalilauge entsteht in stark alkalischer Lsg. zunächst (neben Bromid) ausschließlich Hypobromit. Dieses setzt sich in der Kälte längsam, bei höherer Temp. schnell zu Bromat und Bromid um. In sehr schwach alkal. (oder in saurer) Lsg. ist das Hypobromit sehr unbeständig Das Gemisch von NaOBr und HOBr zersetzt sich nach: $NaOBr + 2HOBr = NaBrO_3 + 2HBr$ (vgl. bei Bromate). Das Gleichgewicht zwischen Br und OH-Ionen ist mehr nach der Seite des freien Halogens verschoben als beim Cl, so daß äquivalente Mengen von Br und NaOH nicht vollständig unter B. von Hypobromit reagieren. KRETZSCHMAR (*Z. Elektrochem.* **10**, 789; *C.-B.* **1904** II, 1279). — Nach C. GRAEBE (*Ber.* **35**, (1902) 2753) entspricht die Menge des gebildeten Hypobromits beim Eintropfen von Br in eine Alkalilsg. nur dann dem zugefügten Br, wenn das Eintropfen langsam unter Umrühren zur gut abgekühlten Lsg. erfolgt. Sonst erhält man Differenzen an wirksamem Br bis zu 1 %. — Für die B. der Hypobromite bei Überschuß von Alkalilauge fand BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, 680; *J. B.* **1877**, 109) die Bildungswärmen: Na_2O (1 Äq. in 3 l) + Br_2 bei 9° . . . . 12000 cal. — K_2O (1 Äq. in 4 l) + Br_2 bei 11° . . . . 11900 cal. — BaO (1 Äq. in 6 l) + Br_2 bei 13° . . . . 11400 cal.

2. *Durch Elektrolyse von Bromidlsgg.* — Bei der Elektrolyse von Alkalibromidlsgg. entsteht aus dem an der Kathode gebildeten Alkalihydrat und dem an der Anode abgeschiedenen Br Hypobromit. Dieses geht dann sekundär in Bromat über. KRETZSCHMAR. (Vgl. Näheres, unter Bromate, Eektrolyse von Bromidlsgg.)

b) *Chemisches Verhalten.* — In sehr schwach alkal. Lsg. sind die Hypobromite sehr unbeständig. KRETZSCHMAR. Hypobromitlsgg., welche keinen Überschuß an Alkali enthalten, sind noch unbeständiger als Hypochloritlsgg. Auch die einen Überschuß an Alkali enthaltenden Hypobromitlsgg. sind sehr unbeständig. GRAEBE. — Über die Kinetik der Hypobromite in stark alkal. Lsg. s. SKRABAL (*Österr. Chem. Ztg.* **10**, (1907) 55). — Bei der Elektrolyse von Hypobromitlsgg. entsteht an der Anode Bromat und nur wenig Bromid. KRETZSCHMAR (vgl. S. 253, Elektrolyse von wss. Bromidlsgg.). — Die Hypobromite entwickeln aus H_2O_2 Sauerstoff, SCHÖNBEIN; sie zersetzen Stickstoffverbindungen nach Art der Hypochlorite unter Entw. von Stickstoff. W. KNOP (*C.-B.* **1870**, 132). — Nach LE COMTE (*J. Pharm. Chim.* [6] **17**, 471; *C.-B.* **1903** I, 1443) gelingt es bei Verwendung von naszierendem NaOBr Harnstoff unter Entw. des ganzen N zu zersetzen. Dagegen fand GARNIER (*J. Pharm. Chim.* [6] **12**, 53; **19**, 137; *C.-B.* **1903** II, 502; **1904** I, 969), daß NaOBr auch im status nascens nicht sämtlichen N aus Harnstoff frei macht. Nach CORRADI (*Boll. Chim. Farm.* **45**, 181; *C.-B.* **1906** I, 1574) werden bei der Zers. von Harnstoff 9.8 bis 14.6 % N zu wenig gefunden. Weitgehendere Zersetzung erzielt man bei Ggw. von Glukose. GARNIER. Bei Zusatz von Saccharose werden die Werte weit konstanter und schwanken höchstens um 1.6 %, während ohne Zuckerzusatz Differenzen bis 4.8 % beobachtet werden. Bei Einw. von NaOBr auf NH_4-Salze (in dem DUPRÉ'schen Azotometer) wurden auch bei Ggw. von Saccharose immer i. Max. 94 % des N erhalten. CORRADI. — Über die Bestimmung des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode s. auch W. M. DEHN (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 604). — Bei der Einw. einer alkal. Hypobromitlsg. auf Hydroxylamin entweicht nur die Hälfte des N in Gasform, während die andere Hälfte wahrscheinlich zu einer Säure oxydiert wird, die in der Lsg. als Salz enthalten ist. Diese Säure wird als pyrosalpetrige Säure $H_4N_2O_3$, (nach der Untersuchung des Cu-Salzes) angesehen (?). KOLOTOW (*J. russ. phys. Ges.* **23** I, 3; *J. B.* **1891**, 425).

c) *Analytisches.* — Die *Bestimmung* von Hypobromiten kann (gewichtsanalytisch oder maßanalytisch) in gleicher Weise wie die der Bromate erfolgen. Am besten erfolgt dieselbe jodometrisch. Vgl. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 345). [Das jodometrische Verf. ist direkt nicht anwendbar, wenn die Hypobromitlsg. Bromat enthält. In diesem Falle gibt die jodometrische Bestimmung ein Maß für die Summe von Hypobromit und Bromat. Nach Zersetzung des Hypobromits in alkalischer Lsg. (etwa durch H_2O_2) könnte das zurückbleibende Bromat jodometrisch bestimmt werden. Das Hypobromit würde sich dann aus der Differenz ergeben. Ditz.] — *Hypobromit neben Hypochlorit.* — Bei der Darst. von Hypobromit ans chlorhaltigem Brom enthällt die Fl. neben Hypobromit und Hypochlorit, Bromid und Chlorid. Die Summe der beiden Halogensauerstoffverbb. läßt sich jodometrisch bestimmen. Andererseits kann man nach vorhergehender Reduktion die Gesamtmenge von Cl und die Gesamtmenge von Br bestimmen. Mit diesen drei Bestimmungen ist aber die Aufgabe nicht streng gelöst; sie ist überhaupt bis jetzt nicht gelöst worden. Vgl. Koninck-Meineke.

C. Unterbromsäure. Br_2O_4(?)

Das bei der Dest. von wss. 4 %iger Bromsäure übergehende Destillat zeigte in einigen Fällen einen Gehalt an einer Bromsauerstoffverbindung, welche sauerstoffärmer als Bromsäure war und einmal auf 1 At. Br 2 At. Sauerstoff enthielt. Diese Verb. ist anscheinend schon beim Stehen unter B. von Bromsäure und Br oder HBr zerlegbar. Kämmerer.

D. Bromige Säure. $HBrO_2$.

Bildet sich bei Zusatz eines Überschusses von Bromwasser zu einer konz. $AgNO_3$-Lsg. Zuerst entsteht dabei wahrscheinlich HOBr, die von überschüssigem Br zu $HBrO_2$ oxydiert wird: $Br_2 + AgNO_3 + H_2O = HOBr + AgBr + HNO_3$; $2AgNO_3 + HOBr + Br_2 + H_2O = HBrO_2 + 2AgBr + 2HNO_3$. A. H. Richards (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 4; *C.-B.* **1906** I, 636).

E. Bromsäure. $HBrO_3$.

(*Trioxybromsäure,* Kämmerer.)

Nur in wss. Lsg. und in Form von Salzen bekannt.

I. *Bildung.* — 1. Aus HOBr oder Unterbromsäure. (Vgl. bei diesen Verbb.) — 2. Bei der Elektrolyse von Bromwasser oder wss. HBr, oder, als Kaliumsalz bei der Elektrolyse von KBr-Lsg. (Vgl. S. 264.) — 3. Bromwasser bildet mit HOCl Bromsäure und freies Cl. — 4. Br bildet mit wss. $HClO_3$-Lsg. in der Wärme $HBrO_3$, welche jedoch meist wieder zerstört wird; beim Schmelzen von KBr mit $KClO_3$ wird $KBrO_3$ gebildet. Kämmerer. Wird eine wss. Lsg. von $NaClO_3$ mit Br zusammen geschüttelt, so ist nach einigen Stunden keine Einw. zu bemerken. Nach 45-stündigem Stehen unter Lichtabschluß wird eine Rk. eingeleitet, bei welcher sich neben Bromid $HClO_3$ und $HBrO_3$ bilden. Potilitzin (*Ber.* **20**, 772; *J. B.* **1887**, 15). — 5. Fünffach-Chlorbrom zerfällt mit Alkalilaugen in Chlorid und Bromat. — 6. Br bildet mit Alkalilaugen, wenn es im Überschuß einwirkt, 5 Mol. Bromid und 1 Mol. Bromat. — 7. Bromwasser bildet mit Aurioxyd Auribromat und -bromid. — 8. Bei achtstündigem Erhitzen von HJO_3 oder KJO_3 mit KBr und überschüssigem konz. NH_3 auf 110° werden AgJ und Ammoniumbromat gebildet. Kämmerer. — 9. Br wird bei Ggw. von W. durch Fluor zunächst zu HOBr, weiterhin zu $HBrO_3$ oxydiert. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 241).

Br läßt sich nicht oxydieren durch ClO_2, konz. HNO_3, Balard, Connell (*N. Edinb. Phil. J.* **13**, 283); nicht durch wss. „chlorige Säure“, reines oder wss. ClO_2, Kämmerer; nicht

durch $KMnO_4$, auch nicht bei Zusatz von H_2SO_4, HEMPEL (*Ann.* **107**, 100; *J. B.* **1858**, 100); ebenso nicht durch Blei- oder Merkurosalze. SPILLER.

II. *Darstellung der wss. Lsg. von Bromsäure.* — 1. Man leitet einen langsamen Strom von HOCl in unter W. geschichtetes Br, bis zum Verschwinden des Br, und verjagt das gelöste Cl durch Erwärmen. KÄMMERER. — 2. Man erwärmt $AgBrO_3$ mit W., fügt Br zu, solange dasselbe noch verschwindet, verjagt das überschüssige Br und trennt die wss. Lsg. von $HBrO_3$ vom AgBr: $5AgBrO_3 + 6Br + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3$. KÄMMERER. — 3. BALARD zersetzte zwecks Darst. von $HBrO_3$ das Baryumsalz durch H_2SO_4, LÖWIG $KBrO_3$ mit H_2SiFl_6; nach beiden Methoden wird aber keine reine $HBrO_3$ erhalten, da die Bromate hierbei nicht vollständig zersetzt werden.

III. *Physikalische Eigenschaften der wss. Lsg. der Bromsäure.* — Farblose, fast geruchlose Fl., von sehr saurem, doch nicht ätzendem Geschmack, Lackmus rötend und darauf entfärbend. BALARD. Nicht syrupartig zu erhalten. SERULLAS. KÄMMERER. — Die wss. Lsg. beginnt im Wasserbade sich unter Entw. von Br und O zu zersetzen, falls sie bis zu einem Gehalt von 4.28% $HBrO_3$ konz. ist. Diese wss. Lsg. läßt beim Destillieren, wobei die Temp. nicht bis auf 100^0 steigt, stets ein bromsäurefreies Destillat übergehen; in einigen Fällen enthielt das Destillat Unterbromsäure oder ähnliches (vgl. S. 261). Die bis auf einen Gehalt von 13.19% $HBrO_3$ durch Destillieren konz. Säure zersetzt sich bei weiterem Erwärmen plötzlich unter starkem Aufwallen fast ganz; im Vakuum läßt sie sich weiter einengen, bis endlich bei 50.59% $HBrO_3$ auch hier Entw. von Br und O beginnt. Die möglichst weit eingeengte Säure ist $HBrO_3,7H_2O$ (gef. 31.35%, ber. 31.37% Br). KÄMMERER. Nach BALARD verdampft die Säure sowohl in der Wärme wie im Vakuum zum Teil unzersetzt, welche Angabe auch RAMMELSBERG widerlegte. — Aus Leitfähigkeitsbestimmungen läßt sich schließen, daß $HBrO_3$ schwächer als HBr, aber stärker als HJO_3 ist. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, 300; *J. B.* **1885**, 274).

Molekulare Leitfähigkeit (m) *von $HBrO_3$-Lsgg. in* v *Litern W. nach* OSTWALD:

v.	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m.	79.4	81.7	84.1	86.1	87.4	88.4	89.0	88.8

Die Bildungswärme der $HBrO_3$ wurde von BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, 679; *J. B.* **1877**, 108) durch Reduktion von reinem $KBrO_3$ mittels SO_2 bei Ggw. von überschüssiger HCl bestimmt: $Br_2(Gas) + 5O + H_2O + W. = Br_2O_5.H_2O$ verd. . . . . . —42200 cal. Bildungswärme von Br_2O_5 und BrO_3H in wss. Lsg. aus den Elementen: $(Br_2,O_5,aq.) = -43520$ cal.; $(Br,O_3,H,aq.) = +12420$ cal. Bildungswärme von $HBrO_3aq.$ durch Oxydation von HBraq. $(HBraq.,O_3)$: —15960 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* II, (1882) 401). Vgl. auch THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 133; *J. B.* **1875**, 76).

IV. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen HNO_3 und H_2SO_4.* — Die wss. Lsg. der $HBrO_3$ wird durch HNO_3 und H_2SO_4 nicht zersetzt, falls nicht die konz. H_2SO_4 die Lsg. bis auf ihre Zersetzungstemp. erhitzt. BALARD.

2. *Gegen SO_2, $H_2S_2O_3$ und H_2S.* — Die wss. Lsg. von $HBrO_3$ zersetzt sich mit SO_2 in Br und H_2SO_4, mit H_2S in W., Br und Schwefel. BALARD. H_2S reagiert nach: $5H_2S + 8HBrO_3 = 4H_2O + 5H_2SO_4 + 8Br$. Alkalisulfidlösungen liefern zunächst eine durch freien S getrübte Lsg., welche bald klar wird; ähnlich verhalten sich Polysulfide. SO_2 und $H_2S_2O_3$ reagieren nach: $5H_2SO_3 + 2HBrO_3 = H_2O + Br_2 + 5H_2SO_4$ bzw. $5H_2S_2O_3 + 8HBrO_3 + H_2O = 10H_2SO_4 + 8Br$. FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 351). Über die Rk. zwischen $HBrO_3$ und SO_2 s. auch A. SCHWICKER (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 845).

3. *Gegen Jod und Chlor.* — $HBrO_3$ zersetzt sich mit J bei gewöhnlicher Temp. und schneller in der Wärme unter B. von HJO_3 (s. dort) und Br, sie wird durch Cl, welches auch auf ihre Salze nicht einwirkt, nicht verändert. KÄMMERER. (Vgl. bei Bromate.)

4. *Gegen Halogenwasserstoffsäuren.* — Sie zersetzt sich mit HJ in W. und Bromjod, mit HBr in W. und Br, mit HCl in W. und Chlorbrom. Ähnlich verhalten sich die Salze dieser Säuren. BALARD. — W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 127) studierte die Rk. zwischen $HBrO_3$ und HJ mit und ohne Zusatz von Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, unterphosphorige Säure, Unterschwefelsäure, H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$ und HBr: Der Geschwindigkeitskoeffizient erwies sich als nicht konstant, sondern nahm während der Rk. stark ab. Es ergab sich, daß ein Zusatz von Jod die Rk. verzögert, also das bei der Rk. ausgeschiedene J die Verzögerung verursacht. Von W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 585) wurde die Rk. $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 6J$ auf eine beschleunigende resp. verzögernde Wirkung durch indifferente Salze untersucht. Es wurde ferner festgestellt, daß bei Gegenwart von $HBrO_3$ neben HJ Ferrisalz als Sauerstoffüberträger wirkt und hierbei drei Phasen des Prozesses zu unterscheiden sind. — Die Einw. von Mineralsäuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $HBrO_3$ und HJ wurde von MAGNANINI (*Gazz. chim. ital.* 20, 377; *J. B.* **1890**, 74) untersucht, und zwar bei Ggw. von HCl, HNO_3, H_2SO_4 und von Gemengen zweier derselben. Die durch äquivalente Mengen von HCl und HNO_3 hervorgebrachten Beschleunigungen ergaben sich als gleich, die durch H_2SO_4 ergab sich kleiner; $HBrO_3$ wirkt sehr stark beschleunigend. Der katalysierende Einfluß von HCl ist nicht der Menge der Säure proportional. — S. auch MAGNANINI (*Gazz. chim. ital.* **21** I, 476; *J. B.* **1891**, 51). — Die Reduktion der $HBrO_3$ durch HJ verläuft 58.4-mal so schnell als die durch HBr. JUDSON u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **73**, 410; *J. B.* **1898**, 240). (Vgl. unten). Den katalytischen Einfluß einer Reihe von Substanzen auf die Rk. $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 3J_2$ hat N. SCHILOW (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 513) untersucht: Qualitativ wurde der beschleunigende oder verzögernde Einfluß oder die Indifferenz von 17 anorganischen Säuren, 77 Salzen und 79 organischen Stoffen auf die Rk. studiert. Quantitativ wurde nachgewiesen, daß zwischen der Konz. des Katalysators und der Beschleunigung keine einfache Proportionalität besteht. SCHILOW. — Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen $HBrO_3$ und HJ ist von der Konz. der Wasserstoffionen abhängig, und zwar betrachtet A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* **19**, (1897) 599) die Wirkung der H-Ionen als eine rein katalytische, obgleich die H-Ionen an der Rk. beteiligt sind und im Laufe derselben abnehmen. Die bimolekulare Rk.: $Br\overline{O}_3 + J = Br\overline{O}_2 + J\overline{O}$ ist die erste Stufe der Umsetzung, die durch die Anwesenheit der Wasserstoffionen ermöglicht wird. Die katalytische Wirkung ist dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration proportional. Vgl. u. JUDSON u. WALKER, auch BRODE (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 257). — Die Reduktion der $HBrO_3$ durch HBr wurde von JUDSON u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **73**, 410; *J. B.* **1898**, 240) untersucht: Entsprechend der Ionengleichung $2\overset{+}{H} + \overline{Br} + \overline{BrO_3} = HBrO + HBrO_2$ folgt die Umsetzung dem Verlaufe einer Rk. vierter Ordnung. Wird mit einem großen Überschusse an H_2SO_4 gearbeitet, so wird die Rk. bimolekular, weil die H_2SO_4 soviel H-Ionen enthält, daß die nach der obigen Gleichung beteiligten H-Ionen vernachlässigt werden können und die Gesamtmenge der Wasserstoffionen als konstant anzusehen ist. — Die Gleichgewichtskonstante der Rk.: $HBrO_3 + 5HBr \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$ konnte nicht direkt ermittelt werden. Sie wurde zu 7.3×10^{-34} berechnet. Die Gleichgewichtskonstante der entsprechenden Chlorsäurereaktion (vgl. S. 149) fand SAND zu 6.0×10^{-12}. Die Konstanten nehmen also in der Reihenfolge $HClO_3$ — $HBrO_3$ — HJO_3 ab. (S. auch bei HJO_3.) LUTHER u. SAMMET (*Z. Elektrochem.* **11**, 293; *C.-B.* **1905** II, 13). (Vgl. auch unter Bromate.)

5. *Gegen Salpetrige Säure.* — Diese wird von $HBrO_3$ (resp. $KBrO_3$ + verd. H_2SO_4) zu HNO_3 oxydiert nach: $5N_2O_3 + 4HBrO_3 = 5N_2O_5 + 2H_2O + 2Br_2$. Die Rk. erfolgt schon in der Kälte sehr schnell und verläuft quantitativ, wenn man die Lsg. des Nitrits in die $HBrO_3$-Lsg. einfließen läßt. Die Rk. eignet sich zur Bestimmung von HNO_2 in Nitriten und in der Nitrose und hat gewisse Vorteile vor der üblichen Methode mittels $KMnO_4$. FEIT u. KUBIERSCHKY. S. auch A. SCHWICKER (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 845).

6. *Sonstiges.* — Nach FEIT u. KUBIERSCHKY oxydiert die freie $HBrO_3$ stärker als $HClO_3$ und HJO_3. $HBrO_3$ führt feinverteilten Schwefel vollständig in H_2SO_4 über, und zwar viel schneller als $HClO_3$, $HMnO_4$, CrO_3, HNO_3 Bromwasser und H_2O_2. Ferrosalze werden zu Ferrisalzen oxydiert nach: $10FeO + 2HBrO_3 = 5Fe_2O_3 + H_2O + Br_2$. FEIT u. KUBIERSCHKY. — H_2O_2 wirkt auf $HBrO_3$ reduzierend. TANATER (*Ber.* **32**, (1899) 1013). — Über die Reduktion durch As_2O_3 s. GOOCH u. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 285; *C.-B.* **1902** II, 1272). — Über die chemische Verwandschaft der Metalle zu $HBrO_3$ im Vergleich zu anderen Säuren s. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **17**, (1884) 198). — Viele organische Verbb. werden quantitativ zu CO_2 und H_2O verbrannt, andere nur teilweise. Oxalsäure reagiert nach: $5H_2C_2O_4 + 2HBrO_3 = 10CO_2 + 6H_2O + Br_2$. FEIT u. KUBIERSCHKY. — Hydroxylamin, Phenylhydrazin, phosphorige und unterphosphorige Säure reduzieren Bromsäure nur in der Hitze. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **37**, 545; **38**, 201; *J. B.* **1899**, 397). — A. und Ä. zersetzen die Säure schnell unter B. von Essigsäure. SERULLAS.

V. *Konstitution.* — Analog derjenigen der $HClO_3$, vgl. S. 141. Nach G. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 500; *C.-B.* **1907** I, 624) bildet $HBrO_3$ keinen oder einen sehr leicht hydroxylierbaren mesohydrischen Ring.

VI. *Bromate.* — Die Bromsäure ist eine einbasische Säure. Sie ist schwächer als HBr, stärker als HJO_3 (vgl. S. 262) und bildet eine Reihe von Salzen $MBrO_3$ bzw. $M.O.BrO_2$.

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Aus wss. $HBrO_3$ und Metalloxyden. LÖWIG. — 2. Durch Zusatz von Br (oder Chlorbrom) zu Alkalilaugen, solange dessen Farbe verschwindet. LÖWIG. (Vgl. Bromsäure und Hypobromite.) — Bei Darst. von $KBrO_3$ nach dieser Methode und Reinigung desselben durch Umkristallisieren wird das Salz nicht ganz rein erhalten, indem meist geringe Mengen Bromid beigemengt bleiben. FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 351). Nach J. WAGNER (*Habilitationsschrift, Leipzig* **1898**; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 427; *Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 951) läßt sich aber $KBrO_3$ durch wiederholtes Umkristallisieren leicht reinigen. — 3. KBr wird mit etwas weniger als 6 Mol. KOH in W. gelöst und in die klare Fl. Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. LÖWIG. — 4. Durch Eintragen von Br in die durch Einleiten von Cl in K_2CO_3-Lsg. bis zum beginnenden Aufbrausen erhaltene Lsg. von HOCl (welche außerdem KCl und $KHCO_3$ enthält). LÖWIG. — 5. Durch Schmelzen von $KClO_3$ mit KBr. (Sowohl in diesem Falle als auch bei den Methoden 2), 3) und 4) wird das schwerer l. Bromat vom leichter l. Bromid und Chlorid durch Kristallisation getrennt). LÖWIG. — 6. Durch Elektrolyse von wss. Bromidlösungen. — Vgl. FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig* **1905**, 428). — (Vgl. auch Elektrolyse von Chloridlsg. S. 142.) — Wird eine neutrale Lsg. eines Alkalibromids elektrolysiert, so entsteht aus dem an der Kathode sich bildenden Alkalihydrat und dem an der Anode abgeschiedenen Br im Elektrolyten Hypobromit. Die in der Anodennähe durch das freie Br entstehende freie unterbromige Säure bildet sekundär Bromat. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Bromatbildung ist etwa 100mal so groß als bei der Chloratbildung. H. KRETZSCHMAR (*Z. Elektrochem.* **10**, 789; *C.-B.* **1904** II, 1279). Vgl. auch FOERSTER. Ferner auch H. PAULI (*Z. Elektrochem.* **3**,

(1897) 474). In alkal. Lsg. überwiegt das Bromat von Anfang an, doch ist es nicht möglich, wie bei der Chloridelektrolyse die Hypobromitmenge auf einen sehr kleinen Wert herabzudrücken. Bei der Elektrolyse von Hypobromitlösung entsteht an der Anode Bromat und nur wenig Bromid; die BrO_3'-Ionen entstehen also durch Oxydation der BrO'-Ionen durch entladenen O. — Zur Entw. von Br aus n.-KBr ist das Potential —1.13 Volt, zur Entw. von O aus neutraler Lsg. an glattem Pt —1.27 Volt, an platiniertem Pt —1.07 Volt, also sehr naheliegende Werte, notwendig. Es werden daher bei der Elektrolyse von Bromidlösungen gleichzeitig Br und O entladen. Das erstere reagiert sofort mit dem von der Kathode kommenden oder schon vorhandenen Alkalihydroxyd unter Hypobromitbildung. Das Bromat entsteht aus diesem primär nach: $BrO' + O_2 = BrO_3'$ und sekundär nach: $BrO' + 2HOBr = BrO_3' + 2HBr$. In alkalischer Lsg. überwiegt die erste, in neutraler die zweite Rk. Infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit spielt bei der Bromidelektrolyse die sekundäre Rk. eine größere Rolle als bei der Chloridelektrolyse. Kretzschmar. Über die Elektrolyse der Erdalkalibromide s. Sarghel (*Z. Elektrochem.* **6**, 149, 173; *J. B.* **1899**, 616). — Bei Anwendung von 0.2 % K_2CrO_4 bei der Elektrolyse der Bromide wird die B. von Bromat beschleunigt, wobei es gelingt fast den theoretischen Wert an Stromausbeute zu erreichen. Als Anodenmaterial dient Platin, als Kathoden eignen sich Pt, Fe, Ni, Cu, während Pb und Zn zu verwerfen sind. Chromisalze werden durch den Strom zu Chromaten oxydiert und eignen sich daher ebensogut wie diese. E. Müller (*Z. Elektrochem.* **5**, 469; *J. B.* **1899**, 575). — Bei stärker alkal. Bromidlösung findet anfangs Entw. von O statt. Diese kann aus $^1/_1$-n. alkalischer Lsg. am glatten Platin bei —0.86 Volt, am platinierten bei —0.66 Volt beginnen, während das Potential Br_2|3n.-KBr mit Br_2 gesättigt, bei —1.10 Volt liegt. Bei energischem Durchrühren des Elektrolyten tritt eine nennenswerte sekundäre Bromatbildung nicht ein; dagegen erfolgt primäre Oxydation von BrO' an der Anode. — Zur elektrolytischen Bromatgewinnung wird eine durch etwas Bichromat ganz schwach saure, nicht zu schwache Bromidlsg. verwendet. Als Anodenmaterial kommt glattes Platin oder geschmolzenes Ferroferrioxyd in Betracht. Vgl. E. Müller, Foerster. — S. auch über die technische Darst. des Broms durch Elektrolyse S. 222, bei Brom, Darst., und S. 256, bei Hypobromit.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, in W. meist ll. Salze. Das $AgBrO_3$ ist in k. W. fast unl., l. in w. W., ebenso ist das $HgBrO_3$ wl. in W., das $Ba(BrO_3)_2$ schwer löslich.

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Die Bromate entwickeln in der Glühhitze entweder 3 At. Sauerstoff und lassen Metallbromid (von den Bromiden des K, Na, Hg, Ag) zurück, oder sie entwickeln ein Gemenge von 5 At. Sauerstoff und 2 At. Brom und lassen Metalloxyd zurück. So verhalten sich die Bromide des Mg, Al, Zn. Löwig. Auch die reinsten Alkalibromate entwickeln beim Erhitzen gleichzeitig mit O Spuren von Brom. Stas. Über die Zers. des $KBrO_3$ beim Erwärmen s. Potilitzin (*J. russ. phys. Ges.* **1895**, 271; *J. B.* **1896**, 356) und Cook (*J. Chem. Soc.* **65**, 802; *J. B.* **1894**, 398). Nach Berthelot (*Compt. rend.* **84**, 679; *J. B.* **1877**, 108) ist: $KBrO_3$ (fest) = KBr (fest) + O_3 + 11100 cal. — Baryumbromat beginnt sich bei 260 bis 265° zu zersetzen, bei 300 bis 305° wird die Zers. heftiger unter Abgabe von Bromdämpfen. Zum Unterschied vom Baryumchlorat und -perchlorat erfährt der Zersetzungsvorgang beim Bromat eine zweimalige Steigerung, welche Erscheinung darauf zurückgeführt wird, daß das Bromat beim Erhitzen in zwei isomere Salze, nämlich $BaO_2(\overset{V}{Br}O_2)_2$ und $Ba(\overset{VII}{Br}O_3)_2$ zerfällt. Potilitzin (*Ber.* **20**, (1887) 769). — Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Strontiumbromats beim Erhitzen und die Verdrängung von Br durch Sauerstoff: Potilitzin (*J. russ. phys. Ges.* **22** a, 454; *J. B.* **1891**, 53). Die Rk. erfolgt nach dem Schema: $2Sr(BrO_3)_2 = 2SrO + 2Br_2 + 5O_2$; $Sr(BrO_3)_2 + Br_2 = SrBr_2 + Br_2O_5 + O$; $SrBr_2 + O = SrO + Br_2$; der Sauerstoff der Luft nimmt an der Oxydbildung merklichen Anteil. Potilitzin.

— $Al(BrO_3)_3,9H_2O$ wird bei 100° unter B. einer Masse von der Zus. $(Al_2O_3)_2,Al_2(BrO_3)_3(BrO_4)_3$ zersetzt. DOBROSSERDOW (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 133; *C.-B.* **1907** I, 1723).

2. *Beim Erhitzen der trockenen Bromate mit oxydablen Substanzen.* — Mit Kohle, Schwefel, Sb und anderen brennbaren Substanzen gemischt, verpuffen die Bromate beim Erhitzen wie auch durch Stoß so heftig wie die Chlorate. LÖWIG.

3. *Gegen konz. H_2SO_4.* — Bei Zusatz von H_2SO_4 zu den Bromaten tritt Zers. ein unter Entw. von Br und Sauerstoff. LÖWIG. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich nach: $4KBrO_3 + 4H_2SO_4 = KHSO_4 + 4HBrO_3$; $4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 348). — Im Gemenge mit brennbaren Substanzen tritt durch konz. H_2SO_4 zum Teil Entzündung ein. LÖWIG.

4. *Gegen andere Säuren.* — Durch verd. H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, $H_2C_2O_4$ und Essigsäure bei gelinder Wärme erfolgt Zers. unter Entw. von O und Freiwerden von Brom. BALARD. LÖWIG. Das Verhalten gegen H_2S, SO_2, HBr und HCl entspricht dem der wss. $HBrO_3$ (vgl. dort). BALARD.

5. *Gegen Chlor und Jod.* — Cl wirkt auf Bromate nicht ein. KÄMMERER. — Läßt man eine mit Cl gesättigte Lsg. eines Bromats ($NaBrO_3$) in W. längere Zeit, z. B. 50 Tage lang, an einem dunklen Orte in einer dunklen Flasche stehen, so scheidet sich Brom ab und die Lsg. enthält neben Metallchlorid freie $HClO_3$ und $HBrO_3$. Wahrscheinlich geht die Rk. vor sich nach: $5NaBrO_3 + 6Cl + 3H_2O = 5NaCl + 5HBrO_3 + HClO_3$ neben anderen Nebenrkk. POTILITZIN (*Ber.* **20**, (1887) 772). S. dort auch die Einw. von J auf Bromate. (Vgl. S. 262 bei $HBrO_3$.)

6. *Gegen Halogenide bei Gegenwart von Wasserstoffionen.* — In einer Lsg., welche neben Bromat Jodid enthält, erfolgt der Eintritt der Oxydation (zum Unterschied von Jodat. vgl. dort) erst bei Zusatz von einigen ccm $^1/_{10}$-n. Säure. Die Menge der anzuwendenden Säure, die zur Einleitung der Rk. erforderlich ist, ist noch größer bei einem Gemische von Bromat und Bromid. Wurden z. B. 50 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$ und 25 ccm $^1/_{10}$-n. KBr verwendet, so mußten ca. 100 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zugegeben werden, bis das Auftreten einer schwach gelben Färbung bei zugefügtem CS_2 den Eintritt der Rk. anzeigte. Aus einer mit Essigsäure versetzten Lsg. von Bromat und Jodid erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. eine beträchtliche Jodausscheidung, die bei Ggw. von Natriumacetat geringer ist. Bei Bromat, Bromid und Essigsäure findet bei gewöhnlicher Temp. eine schwache Einw. statt, die beim Erwärmen zunimmt. Bei gleichzeitiger Ggw. von Natriumacetat findet auch bei mehrstündiger Einw. bei gewöhnlicher Temp. keine Bromausscheidung statt und erst nach ca. zwei Tagen war eine schwache Gelbfärbung zu beobachten. Eine Lsg. von Bromat und Chlorid, mit überschüssiger Essigsäure versetzt, zeigt bei gewöhnlicher Temp. eine kaum merkliche Ausscheidung von freiem Halogen; dieselbe tritt aber beim Erwärmen ein. H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1089). — Die Reaktionsgeschwindigkeit in Lsgg. von $KBrO_3$, KJ und HCl ist proportional der ersten Potenz der Konz. des Bromats, des Jodids und der zweiten Potenz der Säure. R. H. CLARK (*J. of Phys. Chem.* **10**, 679; *C.-B.* **1907** I, 934). (Vgl. auch S. 263 bei Bromsäure.)

7. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — (Vgl. auch unter 4) und 6) sowie S. 262, 264.) — Nach M. SCHOLTZ (*Arch. Pharm.* **243**, 353; *C.-B.* **1905** II, 570) wird eine schwach salpetersaure, wss. Lsg. von Bromat durch $NaNO_2$ schon nach fünf Minuten vollständig reduziert. — Über die Reduktion von $KBrO_3$ durch Nitrit bei Ggw. von verd. H_2SO_4: FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 351). (Vgl. S. 264 bei $HBrO_3$.) — Die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat erfolgt nach: $2NaBrO_3 + 3NH_2.NH_2 = 2NaBr + 6H_2O + 6N$

und $2NaBrO_3 + 6NH_2OH = 2NaBr + 9H_2O + 6N + 3O$. — Beim Hydroxylamin bildet sich neben N auch HNO_2. Mit Hydrazin kann man unter gewissen Umständen aus dem N die Menge des Bromats bestimmen. SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 164, 172.) — As_2O_3, SIMON, H_2O_2, SCHÖNBEIN zersetzen die Bromate nicht. (Vgl. S. 264, $HBrO_3$.) — Über die Reduktion von Bromat durch As_2O_3 bei Ggw. von H_2SO_4 s. GOOCH u. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 285; *C.-B.* **1902** II, 1272). Über die Reduktion durch $FeSO_4$ bei Ggw. von H_2SO_4 vgl. S. 264 bei $HBrO_3$.

8. *Zersetzung durch Licht.* — Die Wrkg. ultravioletten Lichtes auf Bromatlsg. wurde von W. H. ROSS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 786; *C.-B.* **1906** II, 488) untersucht: Eine Variation der Konz. zwischen $^1/_2$-n. und $^1/_{50}$-n. beeinflußt den Umfang der Reduktion nicht in merklicher Weise. Die aus 3 ccm der Lsg. bei 10 Minuten langer Expositionsdauer gebildete Menge Halogenid entspricht 0.25 ccm $^1/_{200}$-n. $AgNO_3$-Lsg. Durch die Ggw. von Zucker wird die Reduktion bei den Bromaten mehr beschleunigt als bei den Chloraten. ROSS. (Vgl. Chlorate, S. 150.)

9. *Sonstiges.* — Die wss. Lsg. der Bromate gibt mit Ag-Salzen einen weißen Nd. von $AgBrO_3$, in k. W. fast unl., in w. W. und in NH_3 l., unl. in verd. HNO_3, schwärzt sich kaum am Lichte. Mit HCl geht das $AgBrO_3$ in AgCl über unter Freiwerden von Brom. ROSE-FINKENER (*Handb.* **1**, (1867) 731). — Merkurosalze geben eine gelblichweiße in HNO_3 (bei langem Stehen, H. ROSE) l. Fällung von $HgBrO_3$. BALARD. LÖWIG. HCl löst $HgBrO_3$ unter B. von $HgCl_2$ bezw. $HgBr_2$. Vgl. KONINCK-MEINEKE (a. a. O. S. 349). — Übersättigt man die Lsg. des Silberniederschlages in NH_3 mit verd. HNO_3, so entsteht zu Anfang nur ein Opalisieren und erst nach einiger Zeit ein Nd., während sich die Fl. durch freies Br färbt. H. ROSE. $HgBrO_3$ ist in verd. HNO_3 unl. KONINCK-MEINEKE. — In konz. Lsgg. von Bromaten gibt $Pb(NO_3)_2$ einen weißen Nd., mit verd. nicht. Bei Zusatz von $BaCl_2$ zu einer Lsg. von $KBrO_3$ entsteht anfangs kein Nd.; nach kurzer Zeit setzt sich aber eine reichliche kristallinische Fällung von Baryumbromat ab. Mit $CaCl_2$ entsteht kein Nd. ROSE-FINKENER. — $MnSO_4$ gibt mit $KBrO_3$ und H_2SO_4 eine violette Färbung, die von Manganisulfat herrührt. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **37**, 545; **38**, 201; *J. B.* **1899**, 397).

VII. *Anwendung der Bromsäure und der Bromate.* — $HBrO_3$ und Bromate werden in der quantitativen chemischen Analyse zu Oxydationszwecken verwendet. S. diesbezüglich FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 351); SCHWICKER (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 845). Über die Verwendung des $NaBrO_3$ als Urtitersubstanz in der Jodometrie s. KRETSCHMER (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 1853). Vgl. auch J. WAGNER (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 427). — Eine Bromat und überschüssiges Bromid enthaltende Lsg. dient zur Darst. von Bromlsgg. von bekanntem Gehalt. (Beim Ansäuern wird das dem Bromat entsprechende Brom frei.) Diese Lsgg. dienen zur quantitativen Bestimmung verschiedener organischer Verbb. wie von Phenolen, Aminen, Phenolpräparaten etc. S. diesbezüglich KOPPESCHAAR (*Z. analyt. Chem.* **15**, (1876) 233); H. DITZ u. R. CLAUSER (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 733); H. DITZ u. F. CEDIVODA (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 873, 897). (Dort auch kritische Literaturübersicht über die bromtitrimetrische Bestimmung der Phenole.) S. auch H. DITZ (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 155; **13**, (1900) 1050; **14**, (1901) 160); W. VAUBEL (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 1031). — Über die Anwendung der Bromsäure für die Goldextraktion s. LEWES u. GELSTHARP (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 48; *Engl. P.* 23052; *J. B.* **1897**, 991). Bei der Bromcyanlaugung der Golderze dient $KBrO_3$ zur Darst. des Bromcyans. — Das von den Kaliwerken für die Zwecke der Goldextraktion in den Handel gebrauchte „Bromsalz" besteht aus einem Gemisch von $NaBrO_3$ und NaBr. KUBIERSCHKY (*Die deutsche Kaliindustrie, Halle a. S.* **1907**, S. 75).

VIII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — S. die bei Bromsäure und Bromaten angegebenen Rkk. — B. *Bestimmung.* a) *Gewichtsanalytisch.* — Man reduziert das Bromat zu Bromid (mittels SO_2 oder Zn) und bestimmt das Bromid als AgBr. S. auch FLEISSNER (*Ber.*

Wien. Akad. **81**, (1880) 561); HENDRIXSON (*Am. Chem. J.* **32**, 242; *C.-B.* **1904** II, 1166); JANNASCH u. JAHN (*Ber.* **38**, (1905) 1576); SCHOLTZ (*Arch. Pharm.* **243**, 353; *C.-B.* **1905** II, 570). — b) *Maßanalytisch.* 1. *Durch $AgNO_3$ nach erfolgter Reduktion.* — Vgl. a) sowie S. 256, Bromide. — 2. *Jodometrisch.* — Nach Zusatz von überschüssigem KJ und verdünnter HCl titriert man das ausgeschiedene J mit $\frac{n.}{10}$ $Na_2S_2O_3$. Vgl. auch ROSE-FINKENER (*Handb.* **2**, (1871) 624). — 3. *Durch As_2O_3 in schwefelsaurer Lsg.* — GOOCH u. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 285; *C.-B.* **1902** II, 1272).

C. Über die Bestimmung von *Hypobromit neben Bromat* vgl. S. 261, bei Hypobromit. — *Bromat neben Bromid* läßt sich direkt auf jodometrischem Wege ermitteln. Nach erfolgter Reduktion kann man dann die Gesamtmenge an Bromid bestimmen; die Menge des ursprünglich vorhandenen Bromids ergibt sich dann aus der Differenz. — *Bromat neben Chlorat* kann nach erfolgter Reduktion durch Bestimmung der beiden Halogenide ermittelt werden. [Enthält eine Bromatlsg. neben Chlorat auch Bromid und Chlorid, so kann man die Menge des Halogenatsauerstoffs (z. B. nach DITZ (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 727)) und nach erfolgter Reduktion der Halogenate die Gesamtmenge des Bromids und die des Chlorids bestimmen. Damit ist die Frage nicht gelöst. Die direkte jodometrische Bestimmung von Bromat neben Chlorat (in schwach saurer Lsg.) verläuft (nach mit MARGOSCHES durchgeführten, vorläufigen Versuchen) nicht ganz quantitativ. DITZ.]

F. Perbromsäure. $HBrO_4$.(?)

Überbromsäure, Tetraoxybromsäure. $O_3Br(OH)$.

Bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Bromdampf auf dampfförmiges $HClO_4$, aber nur dann, wenn keine „chlorige Säure" vorhanden ist. KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **90**, 190; *J. B.* **1863**, 154). — Diese Angaben über die B. der Perbromsäure wurden von E. MACIVOR (*Chem. N.* **33**, 35; *J. B.* **1876**, 187) bestritten. — P. MUIR (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, 324; *J. B.* **1874**, 210) gelang es anfangs, die Verb. durch Schütteln von Br mit wss. Lsg. von $HClO_4$ zu erhalten. Spätere Versuche (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 469; *J. B.* **1876**, 187) bestätigten aber nicht dieses Resultat. — Auch G. WOLFRAM (*Ann.* **198**, (1879) 95) konnte die Perbromsäure nach den Angaben von KÄMMERER nicht erhalten; E. MÜLLER u. FRIEDBERGER (*Ber.* **35**, (1902) 2652) auch nicht auf elektrolytischem Wege. — Nach MAC IVOR (*Chem. N.* **55**, 203; *J. B.* **1887**, 390) ist Br ohne Einw. auf $HClO_4$ oder deren Anhydrid sowie auf Silberperchlorat, selbst beim Erhitzen in geschlossenem Rohr. S. auch MICHAEL u. CONN (*Am. Chem. J.* **25**, 89; *C.-B.* **1901** I, 661) nach welchen $HBrO_4$ zu streichen ist. — Die wss. Säure läßt sich auf dem Wasserbade zum farblosen Öl konzentrieren. Sie wird nicht durch SO_2, H_2S oder HCl zersetzt. Ihr K-, Ba-, und Pb-Salz sind schwer löslich, das Silbersalz ist kristallisierbar. KÄMMERER. — Über die Perbromate s. auch P. MUIR.

BROM UND STICKSTOFF.

Bromstickstoff.(?) — Tropft man zu Chlorstickstoff, der sich unter einer dünnen Schicht W. befindet, eine wss. KBr-Lsg., so werden KCl und Bromstickstoff gebildet, wobei die gelbe Farbe des Chlorstickstoffs in dunkelrot übergeht. — Schweres, schwarzrotes, sehr flüchtiges Öl, dessen Dampf widrig riecht und die Augen reizt. — P und As bewirken heftige Verpuffung, wss. Ammoniak zers. unter B. weißer Nebel. Zersetzt sich unter W. aufbewahrt in N, Br und NH_4Br. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 75; *Berzel. J. B.* **19**, 210). — Bei der Elektrolyse von NH_4Br-Lsg. erhält man keine Spur einer explosiven Verb. (Bromstickstoff). BAKHUIS-ROOZEBOOM (*Ber.* **14**, (1881) 2398). (Vgl. bei Ammoniumtribromid.)

BROM, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Hydrazin- und Ammoniumsalze der Bromwasserstoffsäure.

I. Hydrazinverbindungen. A. N_2H_5Br. *Hydrazinmonobromid, Neutrales Diammoniumbromid, sog. Hydrazinbromhydrat.* — 1. Durch Einw. von Brom auf in $CHCl_3$ suspendiertes Hydrazinhydrat als weiße Kristallmasse. (Läßt man reines Hyrazinhydrat über viel Br stehen, so tritt vollständige Zers. unter B. von N und HBr ein.) — 2. Man versetzt eine alkoh. Lsg. von Hydrazinhydrat mit HBr

und fällt die Verb. als weißes Pulver mit Ae. CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Weißes Pulver, kristallisiert aus w. A. in großen Säulen. Die Kristalle erscheinen im polarisierten Licht lebhaft anisotrop. Schmp. 80°. CURTIUS u. SCHULZ.

			CURTIUS u. SCHULZ	
			Nach 1)	Nach 2)
N_2	28	24.77	24.21	24.91
H_5	5	4.44	4.52	4.50
Br	80	70.79	70.21	71.13
N_2H_5Br	113	100.00	98.94	100.54

B. $N_2H_6Br_2$. *Hydrazindibromid, Diammoniumdibromid.* — 1. Durch direktes Eindampfen von N_2H_4,H_2O mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure. — 2. Durch Zers. von Benzalazin, $N_2(CH,C_6H_5)_2$, mit HBr. (Über die Darst. des Benzalazins vgl. S. 168, bei Hydrazindichlorid.) — 3. Durch Eindampfen von N_2H_5Br mit HBr. CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Weißes Pulver, Schmp. 195°. In wss. Lsg. beträgt die ermittelte Molekulargröße nur den vierten Teil der nach der Formel erwarteten. CURTIUS u. SCHULZ.

			CURTIUS u. SCHULZ		
			Nach 1)	Nach 2)	Nach 3)
N_2	28	14.43	14.51	14.10	14.43
H_6	6	3.09	3.22	3.21	3.19
Br_2	160	82.48	82.00	82.11	81.98
$N_2H_6Br_2$	194	100.00	99.73	99.42	99.60

II. Ammoniumverbindungen. A. *Ammoniumbromid.* NH_4Br. a) *Bildung.* — 1. Entsteht durch Vereinigung von NH_3- und HBr-Gas, ferner bei der Neutralisation von wss. HBr mit NH_3. — 2. Bei Zusatz von soviel NH_3 zu Bromwasser, daß es alkalisch reagiert, entsteht NH_4Br neben N und etwas Hypobromit. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 387). (Vgl. unten bei Darst. bei Ammoniumhypobromit.) — 3. Bei der Zers. von S_4N_3Br durch Kochen mit Wasser. MUTHMANN u. SEITTER (*Ber.* **30**, (1897) 627).

b) *Darstellung.* — 1. Man neutralisiert wss. HBr mit NH_3 und dampft ab. — 2. Bei der Darst. aus Br und NH_3 bildet sich stets auch eine sauerstoffhaltige Verb., Hypobromit (SCHÖNBEIN) oder Bromat, die sich beim Eindampfen zersetzt. Manchmal ist dem Bromid eine geringe Menge der sauerstoffhaltigen Verb. beigemengt. BOSETTI (*Arch. Pharm.* [3] **27**, 120; *J. B.* **1889**, 399). Nach THÜMMEL (*Arch. Pharm.* [3] **26**, 1124; *J. B.* **1888**, 505) bildet sich bei der Einw. von Br auf NH_3 nur N und NH_4Br, aber kein Ammoniumbromat. — 3. Man stellt Ferroferribromid (aus Eisenfeile, W. und Br) her, fällt das Eisen mit Kalkmilch, versetzt mit Ammoniumsulfat, filtiert das sich abscheidende $CaSO_4$, entfernt mit $BaBr_2$ die noch vorhandene Schwefelsäure, mit Ammoniumkarbonat Ca und Ba. Das Filtrat wird mit HBr angesäuert und zur Kristallisation eingedampft. J. KNOBLOCH (*Pharm. Ztg.* **42**, 190; *J. B.* **1897**, 729).

Käufliches NH_4Br ist häufig durch $(NH_4)_2SO_4$ verunreinigt. BOSETTI.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Lange farblose Säulen von scharf salzigem Geschmack. H. SCHRÖDER. Wird an der Luft etwas gelb und Lackmus rötend. BALARD. Es verändert sich am Licht und an der Luft, wird gelb und enthält dann HBr und etwas freies Brom. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **81**, (1880) 679). Nach THÜMMEL reagiert NH_4Br stets sauer, wird durch Licht nicht verändert und färbt sich, wenn es frei von Ammoniumbromat ist, auch nicht gelb. — Aus wss. Lsg. kristallisiert es in Trapezoëdern, bei Zusatz: von Harnstoff in Würfeln, von $CrCl_3$ in Würfeln,

von $FeCl_3$ in Trapezoëdern, von $PbBr_2$ in Würfeln. Retgers (*Z. physik. Chem.* **9**, 267; *J. B.* **1892**, 15). S. auch F. Slavik (*Z. Kryst.* **36**, 268; *C.-B.* **1902** II, 779). — $D.^{3.9}$ 2.379, H. Schröder; 2.266. Bödecker; 2.407. H. Schröder (*Ann.* **192**, (1879) 301); 2.256 Slavik; $D.^{15}$ 2.3270 im kristallisierten, 2.3394 im sublimierten Zustand. Eder (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **82**, 1284; *J. B.* **1881**, 178); D. 2.376 Nicol (*Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 567); $D.^4_{20}$ 2.3956 H. Schiff u. Monsacchi (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 277). — Verdampft in der Wärme, ohne zu schmelzen. H. Schröder. — *Dampfdichte* bei 440°: 1.67, bei 860°: 1.71, also Verdichtung auf 4 Vol. (wie beim NH_4Cl; Ber. 1.69). H. Sainte-Claire Deville u. Troost (*Compt. rend.* **56**, 891; *J. B.* **1863**, 37). — *Bildungswärme* von NH_4Br: Br (fl.) + H_4 + N = NH_4Br .... + 81700 cal. Ogier (*Compt. rend.* **89**, (1879) 705). — Wärmeentw. (N,H_4,Br): + 65360 cal., Bildungswärme aus (NH_3,HBr): + 45030 cal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 449). — Bildungswärme aus Br (Gas) + H_4 + N: .... + 71200 cal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 255; *J. B.* **1880**, 117). — Die spezif. Wärme einer 2.6%igen Lsg. ist 0.968 bei 18°. Thomsen (*Pogg.* **142**, (1871) 337).

Löslichkeit. — Löst sich leicht in W., sehr wenig in Alkohol. — *Lösungswärme:* —4380 cal. Long (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 613), —4332, —4425, —4348 cal. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen* **3**, (1882) 187). — Nach Eder beträgt die Temperaturerniedrigung beim Lösen von 25 g Salz in 50 g W. 16.2°. 1 T. NH_4Br löst sich

bei	10°	16°	30°	50°	100°
in	1.51	1.39	1.23	1.06	6.78 T. W.

In starkem A. (D. 0.806) löst sich 1 T. NH_4Br bei 15° in 32.3, beim Sdp. in 9.5 T. auf. Von Ae. sind 890 T. erforderlich. Eder. — Nach Eder haben wss. Lsgg. von NH_4Br bei einem %-Gehalte

an NH_4Br:	5	10	15	20	30	41.09
$D.^{15}$:	1.0326	1.0652	1.0960	1.1285	1.1921	1.2920

Änderung der Dichten der Lsgg. von NH_4Br mit der Konz. nach Nicol:

p	d_1	d_2
21.28	1.12976	1.1408
15.31	1.09048	1.0973
10.81	1.06265	1.0669

p = %-Gehalt der Lsg. an Salz, d_1 gibt das gefundene, d_2 das nach der Formel $^{100}/(p/d + P/D)$ berechnete spez. Gew. an, in welch' letzterer P und D %-Gehalt und spez. Gew. des W. (bei 20°. bedeuten. Da das spez. Gew. abnimmt, tritt bei der Lsg. von NH_4Br in W. Dilation ein. Nicol) D. einer 8.94%igen Lsg.: 1.0520. Favre u. Valson (*Compt. rend.* **77**, (1873) 802). Von einer 25%igen Lsg. ist $D.^{15}_{15}$ 1.1586, $D.^{25}_{25}$: 1.1574; einer 40.42%igen Lsg. $D.^4_4$ 1.2867, $D.^{15}_{15}$ 1.2816, $D.^{25}_{25}$ 1.2794. W. H. Perkin (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 717). — Nach den Bestimmungen von Nicol u. Perkin konnten die Dichten für die einheitliche Temp. $\frac{20^0}{4^0}$ berechnet werden, welche sich der Interpolationsformel: $D = 1 + 0.00506p + 0.000045p^2$ ziemlich annähernd anschließen. Schiff u. Monsacchi.

Lösungsausdehnung für 100 g der Komponenten und in Vol.-% nach Schiff u. Monsacchi:

%	Volumen von 100 g Lsg.	Volum der Komponenten	Diff. (Ausdehnung)	Ausdehnung in Vol.-%.
40.42	78.2290	76.5650	1.6640	2.173
25.00	86.5351	85.5590	0.9761	1.141
21.28	88.6687	87.7401	0.9286	1.058
15.31	91.8626	91.2288	0.6338	0.695
10.81	96.2684	95.8581	0.4103	0.435

Die nach den Zahlen der letzten Kolonne gezeichnete Kurve bildet eine fast gerade Linie. Die Lösungsausdehnung des NH_4Br ist bei gleicher Konz. der Lsgg. absolut und relativ geringer als die bei NH_4Cl-Lsgg. beobachtete. SCHIFF u. MONSACCHI.

Über die Löslichkeit in W. s. auch GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 213). — Über das Molekularvolumen des gelösten NH_4Br: TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 20). — Über die Dampfdruckerniedrigung bei verschiedenen Tempp. und Konzz.: TAMMAN (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 530).

Leitfähigkeit von Lsgg. des NH_4Br in W. und Methylalkohol nach ZELINSKY u. KRAPIVIN (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 40):

v	16	32	64	128	256	512	1024	
μv	127.2	131.8	135.3	138.6	141.2	143.5	145.6	in Wasser
μv	65.43	72.13	79.56	85.80	90.88	94.99	98.24	in Methylalkohol.

S. auch JONES u. WEST (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1905) 557); JONES u. LINDSAY (*Am. Chem. J.* **28**, 329; *C.-B.* **1903** I, 67) über die Leitfähigkeit von NH_4Br in W., Methylalkohol, Äthyl- und Propylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel. Ferner DENNHARDT (*Wied. Ann.* **67**, (1899) 325); LONG; CARRARA (*Atti dei Linc.* [5] **4**, (1895) II, 63, 73); JONES (*Am. Chem. J.* **35**, 445; *C.-B.* **1906** I, 1813); JOHNSTON (*Transact. Roy. Soc. of Edinburgh* **45** I, 193; *C.-B.* **1906** II, 1104). — NH_4Br löst sich ziemlich leicht in fl. NH_3. MOISSAN (*Compt. rend.* **133**, (1901) 713). Über die Leitfähigkeit von NH_4Br in fl. NH_3 im Vergleich zu derjenigen der wss. Lsg.: CADY (*J. of Phys. Chem.* **1**, 707; *J. B.* **1897**, 268); FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 277).

Relative molekulare Kompressibilität: 0.973 (700 Mol. in Lsg.), 0.951 (1500 Mol. in Lsg.). RÖNTGEN u SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 165). — Über Viskosität von NH_4Br-Lsg.: SPRUNG (*Pogg.* **159**, (1876) 1). — Über magnetische Rotation: PERKIN (*Chem. N.* **62**, (1890) 255), über Dispersion und Molekularrefraktion: GLADSTONE u. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 750). — Löslichkeit in A., Ae, Methylalkohol s. oben. Vgl. auch LOBRY DE BRUYN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 787). Löslichkeit in Ameisensäure und die Leitfähigkeiten solcher Lsgg.: ZANNINOVICH-TESSARIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 251).

d) *Chemisches Verhalten.* — Bei der Sublimation des trockenen Salzes entweichen am Anfang NH_3, gegen Ende sauer reagierende Dämpfe. Die wss. Lsg. spaltet sich leicht (bei höherer Temp.) in NH_3, welches durch einen eingeleiteten Luftstrom fortgeführt werden kann, und HBr, das größtenteils gel. bleibt. EDER. — Hydrolyse von NH_4Br-Lsg.: NAUMANN u. RÜCKER (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1905) 249). — Bei der Elektrolyse einer konz. Lsg. von NH_4Br entsteht Ammoniumtribromid (vgl. dort). BAKHUIS-ROOZEBOOM (*Ber.* **14**, 2398; *J. B.* **1881**, 179). Die Zersetzungsspannung einer 1-n. NH_4Br-Lsg. an Pt-Elektroden ist 1.40 Volt. LE BLANC (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 299). — Die Lsg. von NH_4Br in fl. NH_3 verhält sich bei der Elektrolyse analog der entsprechenden Lsg. des NH_4Cl (vgl. dort, S. 176). RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 2604). S. auch MOISSAN. — NH_4Br verzögert den photochemischen Prozeß beim AgBr. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [2. Abt.] **81**, (1880) 679).

e) *Anwendung.* — In der Photographie zur Herstellung von lichtempfindlichem AgBr, außerdem in der Medizin.

Das Äquivalent für NH_4Br fand A. SCOTT (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1901) 204; *C.-B.* **1902** I, 146) zu nur 97.996 bis höchstens 98.003 gegen 98.032 (STAS). Das von STAS benutzte Bromid scheint Platin als Verunreinigung enthalten zu haben.

B. *Bromwasserstoffammoniake bzw. Ammoniumbromid mit Ammoniak.* — Dieselben wurden analog den entsprechenden Chlorverbb. (vgl. S. 179) von TROOST (*Compt. rend.* **92**, (1881) 715) erhalten.

a) *Bromwasserstoffdiammoniak.* $HBr,2NH_3$ *bzw.* NH_4Br,NH_3. — Pulverförmiges NH_4Br nimmt langsam NH_3 auf und bildet zunächst unterhalb 5° die feste Verb. NH_4Br,NH_3. ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 355, **5**, 351; *J. B.* **1885**, 219, **1886**, 172). — Die Spannung des NH_3 ist bei gleicher Temp. aber wechselndem Gasvolumen oberhalb der dissoziierten Substanz konstant. Die Dissoziationsspannung nimmt mit der Temp. schnell zu. TROOST.

b) *Bromwasserstofftetrammoniak.* $HBr,4NH_3$ *bzw.* $NH_4Br,3NH_3$. — NH_4Br,NH_3 geht unterhalb 5° durch weitere NH_3-Aufnahme allmählich in fl. NH_4Br,

$3NH_3$ über. ROOZEBOOM. — Die Verb. schmilzt bei +6°, TROOST, 8.7°, ROOZEBOOM, und zeigt die Eigenschaft der Überschmelzung. Schnell abgekühlt erstarrt sie bei —20° zu einer kristallinischen, durchsichtigen Masse aus rhomboidalen Tafeln. Die Dissoziationserscheinungen sind die gleichen, wie bei NH_4Br,NH_3, in welche Verb. sie unter NH_3-Verlust übergeht. TROOST. Sättigt man die nach ROOZEBOOM erhaltene Fl. unter einem Druck von 760 mm mit NH_3, so ändert sich die Zus. kontinuierlich mit der Temp. von NH_4Br, 3.75 NH_3 bei —10° bis zu NH_4Br 2.70 NH_3, bei 5°; ebenso kontinuierlich nimmt der Schmelzpunkt ab. Die Dissoziationsspannungen der Fll. nehmen regelmäßig in dem Maße ab, als der NH_3-Gehalt geringer wird. Die Spannungen der Verb. $NH_4Br,3NH_3$ im festen Zustande bleiben für dieselbe Temp. konstant, unabhängig von dem Dissoziationsgrade. Die Spannungen der festen Verb. sind niedriger als diejenigen der Fll., wachsen aber schneller mit der Temp. und werden ihnen dann gleich. ROOZEBOOM. — Die Dampfspannung bei 0° für 1 Mol. NH_4Br + 2.69 Mol. NH_3 ist 639 mm. Wenn diese Lsg. dann in einen anscheinend festen Zustand übergeht, so sinkt der Wert von 639 bis 362 mm entsprechend einer neuen Phase konstanter Zus., nach der mitgeteilten Kurve bei NH_4Br,NH_3. KURILOW (*J. russ. phys. Ges.* **25** II, 170; *J. B.* **1893**, 213).

c) *Bromwasserstoffheptammoniak.* $HBr,7NH_3$ *bzw.* $NH_4Br,6NH_3$. — Schmilzt gegen —20° und erstarrt erst wieder bei —45°; in kristallinischer Form läßt es sich nicht gewinnen. Die Dissoziation nimmt mit Erhöhung der Temperatur schneller zu als bei den ammoniakärmeren Verbb. TROOST. — Tension nach TROOST:

bei	—32°	—25.5°	—18.8°	—15°	—12°	—10°	—8°	—5°	—2.8°
	540 mm	690	900	1045	1200	1280	1420	1590	1745

C. *Ammoniumtribromid.* NH_4Br,Br_2. — Durch Elektrolyse einer konz. Lsg. des NH_4Br oder durch Auflösen von Br in einer gesättigten Lsg. von NH_4Br. Bei der Elektrolyse entsteht keine Spur einer explosiven Verb. (Bromstickstoff). — Beim Verdunsten der erhaltenen Lsg. über konz. H_2SO_4 erhält man die Verb. in Kristallen. BAKHUIS-ROOZEBOOM (*Ber.* **14**, (1881) 2398). — Große, säulenförmige, rhombische oder monokline Kristalle von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. Die Bildungswärme ist ziemlich bedeutend, die Beständigkeit der Verb. dagegen sehr gering. Verliert schon bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen auf 50° sämtliches Br; ll. in W., die Lsg. riecht stark nach Br. Dieses wird durch einen Luftstrom oder durch $CHCl_3,CS_2$ der Lsg. entzogen. ROOZEBOOM. — Die Analyse ergab das Verhältnis von $NH_4Br:Br_2$ annähernd wie 1:1.

D. *Ammoniumpentabromid* (?). — NH_4Br kann noch ein zweites Mol. Brom mit deutlich wahrnehmbarer Wärmeentw. aufnehmen. Die Verb. wurde nicht isoliert. ROOZEBOOM.

BROM, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. NOBr. *Nitrosylbromid. Bromid der salpetrigen Säure.* — Bei der Dest. von KBr mit konz. HNO_3 entweichen Ströme rotbrauner Gase, durch deren Abkühlung Flüssigkeiten erhalten werden, die sich mit W. entfärben; vielleicht ein Gemenge dieser und der folgenden Verbb. — Man leitet NO zu abgekühltem Br, wobei dasselbe um so schneller, je niedriger die Temp. ist und zwischen —7 und —15° zu 1 Mol. von 1 Mol. Br absorbiert wird. LANDOLT (*Ann.* **116**, 177; *J. B.* **1860**, 102). — NOBr entsteht auch durch Dest. der Kammerkristalle mit NaBr. GIRARD u. PABST (*Bull. soc. chim.* [2] **30**, 531; *J. B.* **1878**, 223). — Aus NOCl und KBr entsteht nicht NOBr, sondern unter Entweichen von NO eine schwere, schwarze, dem Br ähnliche Fl., die nicht weiter untersucht wurde. A. TILDEN (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 630). S. auch O. FRÖHLICH (*Ann.* **224**, (1884) 270). — Die untersuchte Löslichkeit des NO in Brom ergab eine kontinuierliche Änderung der Spannung, wenn

die Zus. zwischen NOBr und $NOBr_2$ sich ändert. Bakhuis-Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 355; *J. B.* **1885**, 221). — Schwarzbraune Fl., welche bei —2⁰ zu sieden beginnt; der entwickelte Dampf ist ein Gemenge von NO und NOBr, aus dem sich letzteres beim Abkühlen verdichtet; ist die Temp. bis auf 20⁰ gestiegen, so enthält der Rückstand 81.1 °/₀ Br, dem Gehalt des NOBr an Br nahezu entsprechend: $4NOBr = 2NO_2 + N_2O_2Br_4$; bei weiterem Erhitzen wird auch $N_2O_2Br_4$ zersetzt. (S. unten.) Landolt. — NOBr sinkt in k. W. unverändert unter, bei 14⁰ bilden sich Blasen von NO, welche sich beim Berühren mit einem scharfkantigen Glasstabe stürmisch entwickeln. Dabei werden zunächst HBr und salpetrige Säure, hierauf HNO_3 und NO gebildet. — Der Dampf von NOBr wird von unechtem Blattgold und von Hg unter B. von Metallbromid und einem der angewandten Säure gleichen Vol. NO absorbiert. Landolt. — Bildet mit Kalilauge KBr und KNO_2, mit HgO bei gewöhnlicher Temp. salpetrige Säure und $HgBr_2$ und verhält sich gegen Anilin wie N_2O_3. De Koninck (*Ber.* **2**, (1869) 122). — Ber. 72.72 °/₀, gef. 72.96 bis 73.41 °/₀ Brom. — Landolt.

B. $N_2O_2Br_4$ oder $NOBr_2$ (?). *Sog. Bromuntersalpetersäure.* — Erwärmt man NOBr allmählich bis auf 27⁰, so läßt der Rückstand zwischen 30 und 50⁰ hauptsächlich eine Fl. übergehen, deren Bromgehalt, 82.64 bis 83,64 °/₀, der Formel $N_2O_2Br_4$ nahezu entspricht (ber. 84.31 °/₀ Br). — Sie ist schwarzbraun, dem Br ähnlich, beginnt bei 46⁰ zu sieden, zerfällt aber dabei teilweise unter B. von NO_2Br. Sie absorbiert bei Ggw. von W. Sauerstoff unter B. von 2 Mol. HBr auf 1 Mol. HNO_3, sinkt in W. unter und löst sich darin schnell zu HBr und den Zersetzungsprodd. des N_2O_4. Landolt. — Nach A. Tilden (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 630) läßt sich nach dem Verfahren von Landolt keine chemische Verb. $NOBr_2$ darstellen. — Die „Bromuntersalpetersäure" besitzt keine größere Beständigkeit, als einem Gemenge von NOBr und Br zukommt. Fröhlich (*Ann.* **224**, (1884) 270). — Läßt man von Brom eine der Formel $NOBr_2$ entsprechende Menge von NO absorbieren, so ist die Dampfspannung des Reaktionsproduktes:

bei	—10⁰	—8⁰	—4⁰	0⁰
	601	631	729	889 mm

Treibt man bei 0⁰ einen Teil des Gases aus, so wird der Rückstand immer bromreicher und seine Tension nimmt immer mehr ab. Bakhuis-Roozeboom.

C. NO_2Br (?). *Nitrylbromid. Bromid der Salpetersäure.* — Entsteht wie NO_2Cl durch direkte Verb. von NO_2 und Br, zerfällt aber bei der Dest. in die Bestandteile. Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 1; *J. B.* **1871**, 238). — Nach Heintze (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 58) bildet es sich durch Einw. von Untersalpetersäure auf Kaliumbromochromat. — [Die Existenz der Verb. ist (ähnlich wie diejenige von NO_2Cl, vgl. S. 182) fraglich. Ditz.]

D. $NOBr_3$ (?). *Nitryltribromid.* — 1. Man leitet NO in abgekühltes Br, bis eine Probe der Fl. sich beim Schütteln mit W. entfärbt. Landolt (*Ann.* **116**, 177; *J. B.* **1860**, 102); P. Muir (*J. Chem. Soc.* [2] **13**, 844; *J. B.* **1875**, 174). Auch bei Einw. von NO auf Br bei verschiedenem Druck entsteht $NOBr_3$. Muir. — 2. Aus dem bei der Dest. von NOBr oder sog. Bromuntersalpetersäure zuletzt (gegen 40 bis 55⁰) übergehenden Anteil verdichtet sich die Verb. in einer nicht abgekühlten Vorlage, während die zugleich übergehende flüchtigere „Bromuntersalpetersäure" entweicht. Landolt. — Besitzt keine größere Beständigkeit als das Gemisch von NOBr und Br_2. Fröhlich (*Ann.* **224**, (1884) 270). — Braune, dem Br ähnliche Fl.; $D.^{22.6}$ 2.628. Läßt sich bei schnellem Erhitzen fast unverändert destillieren, bei

langsamerem entweichen zu Anfang stickoxydreichere Prodd., während Br zurückbleibt. — Entfärbt sich schnell beim Schütteln mit W., nach: $NOBr_3 + 2H_2O = HNO_3 + 3HBr$. — Zersetzt sich in Berührung mit Ag_2O oder HgO heftig unter B. von Metallbromid, NO_2 und O. Entzündet in den Dampf gestreutes Natriumantimonid. Mischt sich mit Ae. und zersetzt sich nur langsam mit absolutem Alkohol. Ber. 88.89% Br; gef. 88.05 bis 88.75%. LANDOLT.

BROM, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

I. Hydroxylaminbromide.

A. $2(NH_3O),HBr$. *Sog. basisches Hydroxylaminbromid.* — Entsteht 1. bei Zusatz von freiem Hydroxylamin zu einer konz. alkoholischen Lsg. des normalen Salzes, 2. bei Einw. des letzteren auf HgO nach: $HgO + 4NH_2OH,HBr = HgBr_2 + H_2O + 2(NH_2OH)_2,HBr$. — Weiße, plattenförmige Kristalle, unl. in Ae. und Ligroin, ll. in Wasser. M. ADAMS (*Am. Chem. J.* **28**, 198; *C.-B.* **1902** II, 1030).

B. NH_3O,HBr. *Sog. Hydroxylaminbromhydrat.* Wird bei Zusatz von $BaCl_2$ zu einer wss. Lsg. des Hydroxylaminsulfats, wobei letzteres im Überschuß vorhanden sein soll, erhalten. Die Lsg. wird filtriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Soxlethapparat mit absolutem A. extrahiert. — Lange Kristalle, ll. in W., unl. in Ae. Wenn rein, bei Luftabschluß haltbar, unrein zersetzt es sich im Licht langsam unter Braunfärbung. Wirkt stärker reduzierend als das Chlorhydrat. — Bei Zusatz einer methylalkoholischen Hydroxylaminlsg. zu einer unter 0° abgekühlten Lsg. von $HgBr_2$ und NH_3O,HBr in Methylalkohol, fällt bei Zugabe von Ae. die Verb. $(2NH_3O,HBr),(HgBr_2,2NH_2OH)$ in Form von mikroskopischen quadratischen Platten. Ferner wurde eine Verb. von der Zus. $CdBr_2,2NH_3O$ dargestellt. M. ADAMS.

II. Ammoniumsalze der Sauerstoffsäuren des Broms.

A. *Ammoniumhypobromit.* — Bei Zusatz von soviel wss. NH_3 zu Bromwasser, daß das Gemisch deutlich alkal. reagiert, zeigt dasselbe sämtliche Eigenschaften der aus NH_3 und Chlorwasser erhaltenen Fl., wie Bleichvermögen usw. (vgl. S. 185, Ammoniumhypochlorit). Dieselben gehen beim Vermischen mit H_2O_2-Lsg. unter Entw. von O verloren. Bei Einw. von Br auf wss. NH_3 finden also Vorgänge statt, die ganz analog denen sind, welche bei der Einw. des Cl auf NH_3 beoabachtet worden sind. Neben der B. von NH_4Br und Entw. von N findet B. von Ammoniumhypobromit statt (vgl. S. 269 bei NH_4Br). SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 387). — Gießt man zu 10%igem auf 0° abgekühltem wss. NH_3 unter Umrühren kaltes Br, so bildet sich ohne Gasentwicklung H_2N,HBr. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **70**, 147; *C.-B.* **1870**, 199). Nach KRAUT (6. Aufl. **1**, 2, S. 560) enthält die Fl. NH_4OBr und NH_4Br. S. auch BOSETTI (*Arch. Pharm.* [3] **27**, 120; *J. B.* **1889**, 399). (Vgl. auch S. 239 bei Br, Chemisches Verhalten.) — [Ammoniumsalze werden unter gewöhnlichen Umständen ebenso wie NH_3 durch Hypobromite nahezu vollständig (vgl. S. 260, Hypobromite) unter Entw. von N zersetzt. Ob hier unter den von RASCHIG für die B. von NH_2Cl (vgl. dort S. 164) festgestellten Bedingungen auch eine analoge Bromverb. entstehen kann, ist noch nicht untersucht worden. (Vgl. die Bemerkung bei NH_4OCl, S. 186). DITZ.] — Für die B. von NH_4OBr bei der Einw. von Br auf NH_3 spricht auch der Umstand, daß die durch NH_3 entfärbte Lsg. stark oxydierend wirkt, z. B. auf Kaliumsulfid. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineral-*

analyse **2**, (1903) 309, Anmerkg.). [Vielleicht könnte hierfür auch die Fällung von Manganosalzen durch Br und überschüssiges NH_3, die ähnlich wie die durch Hypochlorite erfolgt, sprechen. DITZ.] Vgl. KONINCK-MEINEKE (Bd. **1**, S. 492).

B. *Ammoniumbromat* $(NH_4)BrO_3$. — Wird aus NH_3 und einer wss. Lsg. von $HBrO_3$ oder aus Baryumbromat und Ammoniumkarbonat erhalten. LÖWIG. — Entsteht auch neben AgJ bei achtstündigem Erhitzen von HJO_3 oder KJO_3 mit überschüssigem konz. NH_3 auf 110°. KÄMMERER. (Vgl. S. 261 bei $HBrO_3$.) (Vgl. auch über die mögliche B. von Ammoniumbromat, S. 269 bei NH_4Br.) — Farblose Nadeln oder Körner von sehr stechendem und kühlendem Geschmack. LÖWIG. Nach RETGERS (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 436) monoklin, dem Chlorat sehr ähnlich und wahrscheinlich mit diesem isomorph. — Verpufft heftig, nicht allein bei gelindem Erwärmen, sondern auch bei gewöhnlicher Temp. in kurzer Zeit, so daß es sich im festen Zustand nicht aufbewahren läßt. Die Zersetzungsprodd. sind W., Br, N und Sauerstoff. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 85).

BROM UND SCHWEFEL.

Schwefel löst sich im Br ohne merkliche Wärmeentw., H. ROSE, zu einer braunroten öligen Fl., welche heller als Br, dunkler als Chlorschwefel ist. Diese verbreitet an der Luft weiße, dem Chlorschwefel ähnlich riechende Nebel, und rötet trockenes Lackmuspapier sehr schwach, feuchtes stark. Sie wird durch k. W. nur sehr langsam zersetzt, in der Siedehitze oft unter leichter Verpuffung, unter B. von HBr, H_2S und SO_2. Chlor zersetzt sie in Chlorschwefel und freies Brom. BALARD. — Destilliert man eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte Lsg. des S in Br bei sehr geringer Wärme fraktioniert, so hat das Destillat, welches so dunkelrot wie Br ist, die Zus. b); der Rückstand bei etwas stärkerer Hitze, doch noch weit unter seinem Sdp. weiter destilliert, gibt das Destillat c), in der Retorte bleibt ein durch Bromgehalt schmieriger Schwefel, welcher bei der Dest. ein schmieriges braunes Destillat a) liefert. Setzt man das Destillat c) einer geringen, allmählich steigenden, nicht bis zum Sieden gehenden Hitze bei dreimal gewechselter Vorlage aus, so geht zuerst Destillat f) über, dann Destillat e), beide von der Farbe des Br, zuletzt Destillat d), welches etwas gelblicher ist; in der Retorte bleibt bromhaltiger, brauner schmieriger Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* **27**, (1833) 111).

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
S	89.57	78.01	74.42	27.59	15.02	9.38
Br	10.43	21.99	25.58	72.41	84.98	90.62

A. S_2Br_2. *Schwefelmonobromid, Schwefelbromür.* a) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus Brom und Schwefel.* — Bei gewöhnlicher Temp. lösen 75 T. Br 32 T. S auf; in der Hitze mehr, der aber beim Erkalten wieder anschießt. LÖWIG. — Wurde früher durch Eintragen der berechneten Menge S in Br und wiederholte fraktionierte Dest. dargestellt. Da hierbei aber das S_2Br_2 zum Teil in seine Elemente zerfällt, so erhält man auf diesem Wege kein reines Prod. So erhielt MUIR (*J. Chem. Soc.* [2] **13**, 845; *J. B.* **1875**, 157) im besten Falle nur ein Prod. mit 70.39% Br statt 71.38% (vgl. unten). — Nach RUFF u. WENZEL (*Ber.* **36**, (1903) 2438) werden 24 g reiner Schwefel mit 19 ccm reinem Br zwei Stunden im geschlossenen Rohre auf Wasserbadtemp. erhitzt. Die erhaltene granatrote Fl. kann nur bei sehr niedrigem Druck destilliert werden, welcher sich bei Verwendung der von FISCHER u. HARRIES (*Ber.* **35**, (1902) 2164) beschriebenen Ölvakuumpumpe erzielen läßt. Die Dest. muß in absolut trockenen Gefäßen vorgenommen und das frisch dargestellte S_2Br_2 sofort in Rohre eingeschlossen werden, da es gegen die Feuchtigkeit der Luft äußerst empfindlich ist. RUFF u. WINTERSTEIN (*Ber.* **36**, (1903) 2437). — S löst sich in gefrierendem Br zu S_2Br_2. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96).

2. *Aus S_2Cl_2 und KBr.* — Beim Erhitzen von S_2Cl_2 mit überschüssigem KBr im zugeschmolzenen Rohr entsteht S_2Br_2. LLOYD SNAPE (*Chem. N.* **74**, 27; *J. B.* **1896**, 353).

3. *Aus H_2S und Br.* — Bei der Darst. von HBr durch Einw. von H_2S auf Br bei Ggw. von wenig W. als Nebenprod. G. KORNDÖRFER (*Arch. Pharm.* **242**, 156; *C.-B.* **1904** I, 984).

4. *Bei der Zers. von SO_2Br_2 bzw. SOClBr.* — Beim Erhitzen derselben im geschlossenen Rohr auf 150° nach: $4SO_2Br_2 = 2SO_2 + 6Br + S_2Br_2$ bzw. $8SOClBr = 4SOCl_2 + 6Br + S_2Br_2 + 2SO_2$. BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 320).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Rote, ölige, die Glaswandungen nicht benetzende schwere Flüssigkeit. KORNDÖRFER. — Rote Fl., $D.^{20}$ 2.6355 bei 762 mm Druck, RUFF u. WINTERFELD, D. 2.629. HANNAY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 823; *J. B.* **1873**, 202). — Schmp. —46°. RUFF u. WINTERFELD. — Die Dest. des S_2Br_2 beginnt bei 60°, das Thermometer steigt dann auf 190° langsam, bis 220° geht etwa die Hälfte über. Das Destillat von 190 bis 200° nochmals fraktioniert, gab 70.39% Br (ber. für S_2Br_2 71.43%). Wurde zu S_2Br_2 ein Überschuß von Br zugesetzt und bei erhöhter Temp. CO_2 durchgeleitet, so wurde kein weiteres Brom aufgenommen. MUIR Der Sdp. ist bei 200° konstant, was auf die Existenz einer Verb. SBr spricht. MUIR (*Chem. N.* **37**, 212; *J. B.* **1878**, 210). — Nach RUFF u. WINTERFELD kann die Verb. bei 0.22 mm Druck bei 57 bis 58°, bei 0.18 mm bei 54° bei 0.145 mm bei 52.5° destilliert werden (vgl. unter a)). Kryoskopisches Verhalten von S_2Br_2 in Lsg. von $POCl_3$: ODDO u. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33** II, 427; *C.-B.* **1904** I, 918). — Nach SPRING u. LECRENIER (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 867; *J. B.* **1886**, 333) enthält S_2Br_2 entsprechend dem untersuchten Verhalten gegen K_2SO_3 27.11% Br im freien Zustand, 29.06% S_3Br_4, 38.40% SBr_2. Die Menge des freien Br ist um so größer, je mehr sich die Zus. von S_2Br_2 entfernt. Es ist eine wirkliche Dissoziation dieser Verbb. vorhanden. SPRING u. LECRENIER. — S_2Br_2 in Bromlsg. leitet den elektrischen Strom nicht. PLOTNIKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 794; *C.-B.* **1904** I, 565). — Bildungswärme: S_2 (fest) + Br_2 (Gas) = S_2Br_2 (fl.) + 10000 cal.; S_2 (fest) + Br_2 (fl.) = + 2000 cal.; S_2 (fest) + Br_2 (fest) = + 1800 cal. OGIER (*Compt. rend.* **92**, 922; *J. B.* **1881**, 1125), — Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes (R) (für rotes Licht, Li, B-Linie): 1.942, Brechungsindex (n): 1.7360, Verhältnis $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.312$. H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1877**, 190). — Brechungsexponent für Strahlen von 782 mm Wellenlänge: 2.6268 berechnet nach $n = \sqrt{N^2 - \sin^2\alpha}$ ($\alpha = 1°30$, N = 1.62098). RUFF u. WINTERFELD. — Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigen die über der Mischung von SBr befindlichen Dämpfe selbst bei 0° noch das charakteristische Absorptionsspektrum des Br, wird jedoch mehr S hinzugesetzt, so verschwindet dasselbe allmählich. HANNAY (*J. Chem. Soc.* **33**, 284; *J. B.* **1878**, 209). In dieser Weise wurde mit verschiedenen Mischungen der Temperaturgrad bestimmt, bei welchem in einer 0.5 m langen Schichte das Spektrum aufhörte sichtbar su sein. — Das Absorptionsspektrum zeigt ein Band in Rot zwischen den Wellenlängen 652 und 789 mm, das Helligkeitsmaximum liegt bei n = 782. RUFF u. WINTERFELD.

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen.* — Bei 15° erfolgt vollständige Dissoziation. Der Umstand, daß Br bei höherer Temp. zurückgehalten wird, ist auf den Übergang des Schwefels in den zähen Zustand zurückzuführen. HANNAY (*Chem. N.* **38**, 240; *J. B.* **1878**, 210). — Schon durch einen Luftstrom wird eine vollständige Dissoziation erzielt. Der Rückstand besteht aus reinem Schwefel. HANNAY (*J. Chem. Soc.* **35**, 16; *J. B.* **1879**, 205). — In dünner Schicht der Luft ausgesetzt, scheidet sich freier Schwefel in schönen Kristallen ab, durch viel W. scheidet sich amorpher Schwefel ab. HANNAY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 823; *J. B.* **1873**, 202). — Bei

der Dest. unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich S_2Br_2 zum Teil in seine Elemente. (Vgl. unter b).)

2. *Gegen Wasser.* — Zersetzt sich mit W., schneller beim Schütteln, in HBr, S und SO_2. Löwig. — Durch k. W. erfolgt langsame Zers. unter Abscheidung von S, durch w. W. wird die Verb. schnell zersetzt. Korndörfer. S. auch Hannay (vgl. unter 1).

3. *Sonstiges.* — Bei der Dest. mit P geht PBr_3 über und S bleibt zurück. Löwig. P löst sich in S_2Br_2 unter Wärmeentwicklung; die Lsg. explodierte beim Versuche, sie zu destillieren. Amorpher P ist auf S_2Br_2 ohne Einw. — K und Na in dünnen Stücken entzünden sich, Al-Folie bleibt blank, Sb-Pulver verbindet sich mit dem Br unter Feuererscheinung, As löst sich zu einer unangenehm riechenden Fl. Mit JCl entsteht S_2Cl_2 und Bromjod. Hannay (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 823; *J. B.* **1873**, 202). — S_2Br_2 wird durch verd. Kalilauge und $NaHCO_3$-Lsg. im wesentlichen zersetzt nach: $2S_2Br_2 + 6KOH = 4KBr + K_2SO_3 + 3S + 3H_2O$ bzw. $2S_2Br_2 + 6NaHCO_3 = 4NaBr + Na_2SO_3 + 4CO_2 + 3S + 2H_2O$. Korndörfer. — Methylalkohol bildet unter Schwefelabscheidung eine saure, Augen und Nase stark reizende Flüssigkeit. Hannay.

d) *Anwendung.* — Wurde von Edinger u. Goldberg (*Ber.* **33**, (1900) 2883) als Bromierungsmittel in der organischen Synthese empfohlen. Vgl. auch Lassar-Cohn (*Arbeitsmethoden*, Spezieller Teil, **1907**, 373).

		Ruff u. Winterfeld
S_2	28.62	28.29
Br_2	71.38	71.36
S_2Br_2	100.00	99.65

B. SBr_2. *Schwefeldibromid*(?). — Destilliert man S_2Br_2 für sich, so bleibt die Hälfte des Schwefels zurück und das Destillat ist SBr_2. — Rot, schwerer als W. und leicht verdampfbar. — Die Verb. wird durch HNO_3 unter heftiger Einw. in HBr und H_2SO_4 verwandelt, zerfällt mit Ammoniak in S, N und NH_4Br und erzeugt, als Dampf über glühendes Fe geleitet, unter Feuererscheinung $FeBr_2$ und FeS. Löwig. — Muir gelang es nicht, aus S_2Br_2 und Br eine Verb. SBr_2 zu erhalten. Über Einw. von wss. NH_3 auf SBr_2 und das Verhalten dieser Verb. gegen NH_3 bei Zusatz von Phosphor: Guyot (*Compt. rend.* **72**, (1871) 685). — Hannay (*J. Chem. Soc.* **33**, 284; *J. B.* **1878**, 209) bestimmte die DD. von verschiedenen Brom-Schwefelmischungen. Die größte Kontraktion findet bei SBr_2 statt. Die D. für das Gemisch SBr_2 ist 2.820. Die Wrkg. irgendeiner Quantität Br auf irgendeine Quantität S erfolgt nicht in multiplen Proportionen, sondern es ist eine Wrkg. auf die ganze Masse. Hannay. — Durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Schwefel-Bromgemischen und von Dampfdruckbestimmungen kamen Ruff u. Winterfeld zu dem Schlusse, daß eine höher bromierte Verb. als S_2Br_2, sowohl bei tiefen Tempp. als auch oberhalb 0^0 wahrscheinlich nicht existenzfähig ist.

		Guyot	
S	16.67	16.5	16.90
Br_2	83.33	83.3	82.98
SBr_2	100.00		

C. SBr_4. *Schwefeltetrabromid*(?). — Bei Einw. von SO_2 auf ein Gemisch von PCl_3 und Br erhielt Michaelis (*Jenaische Z.* **6**, (1871) 297) neben anderen Prodd. eine dunkle Fl., die bei 115° überging und bei nochmaliger Dest. sich in Br, S_2Br_2 und $POCl_3$ trennen ließ. Michaelis nahm an, daß die Rk. nach: $2PCl_3Br_2 + SO_2 = 2PCl_3O + SBr_4$ verläuft und das gebildete SBr_4 in S_2Br_2 und Br_2 zerfallen wäre. — Nach Muir (*J. Chem. Soc.* [2] **13**, 845; *J. B.* **1875**, 157) nimmt S_2Br_2 kein weiteres Br auf. — Eine Brom-Schwefelverb. entsprechend der Formel SBr_4 hat die D. 2.905. Hannay. — Nach Ruff u. Winterfeld (*Ber.* **36**, (1903) 2437) ist SBr_4 aus der Literatur zu streichen, da die Kurve, welche nach den Dampfdrucken gezeichnet, ist, ein regelmäßiges Ansteigen von 2.9 mm für reines Br zeigt. (Vgl. unter B.) S. auch A. von Bartal (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 347).

BROM, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

A. $SOBr_2$. *Thionylbromid.* — *(Bromid der schwefligen Säure.)* — 1. Bei Einw. von Br auf Thionylanilin nach: $C_6H_5NSO + 3Br_2 = C_6H_2Br_3NH_2,HBr + SOBr_2$. 50 g Thionylanilin wurden in dem mehrfachen Vol. nicht über 40° sd. Petroleumäther gelöst und durch 173 g allmählich zugesetzten Br zersetzt, wozu einige Tage nötig waren. Das ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Tribromanilin wurde abfiltriert, anhaltend mit Petroläther gewaschen und die gesamte Fl. destilliert. Nachdem der Petroläther abdestilliert war, ging zwischen 130° bis 140° eine braune Fl. über, die auch bei nochmaliger Dest. (bei 136°) noch nicht farblos überging, da ein Teil derselben unter B. von S_2Br_2, Br und SO_2 zerfiel. A. Michaelis (*Ber.* **24**, (1891) 745). — 2. Entsteht auch durch Einw. von NaBr auf $SOCl_2$. Hartog u. Sims (*Chem. N.* **67**, 82; *J. B.* **1893**, 315). — 3. Bei Einw. von HBr auf $SOCl_2$ entsteht $SOBr_2$ und SOBrCl. An Stelle von HBr kann man auch $AlBr_3$ verwenden. Besson (*Compt. rend.* **122**, (1896) 320; **123**, (1896) 884). — Braune (durch etwas S_2Br_2 und Br verunreinigte) Flüssigkeit, Michaelis; sehr hygroskopische, tief karmoisinrote (die Färbung rührt vielleicht von einer Beimengung von S_2Br_2 her) Flüssigkeit. Hartog u. Sims. Orangegelb; D. 2.61, Besson, $D.^{18}$ 2.68. Hartog u. Sims. — Erstarrt nicht bei —23°, siedet unter 40 mm Druck bei 68°, Besson; bei ca. 136° unter teilweiser Zers. in S_2Br_2, Br und SO_2. Michaelis. — Erstarrt bei der Abkühlung mit einem Gemisch von festem CO_2 und Ae. bei —50°. Besson. — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr entstehen SO_2, Br und S_2Br_2. Besson. Bei der Einw. von Hg wird das gesamte Br entzogen und es entsteht SO_2 und Schwefel. Michaelis. Besson.

Gef. 76.35, 76.19 % Br; ber. 76.95 %. Das Prod. war durch geringe Mengen Cl in Form von S_2Cl_2 verunreinigt. Besson. — Das von Michaelis untersuchte Prod. enthielt 78.43 % Br und 14.20 % S (ber. 15.38 %).

B. SO_2Br_2.(?) *Sulfurylbromid.* *(Bromid der Schwefelsäure.)* — Br und wasserfreies SO_2 vereinigen sich im Sonnenlichte langsam und unvollständig zu dieser Verb. — Weiße, feste, flüchtige Kristallmasse, welche beim Erhitzen mit überschüssigem Ag_2SO_4 im zugeschmolzenen Glasrohr AgBr und SO_3 bildet nach: $SO_2Br_2 + Ag_2SO_4 = 2AgBr + 2SO_3$. Odling (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, 2; *J. B.* **1854**, 308; *Handbuch, deutsch von* Oppenheim, *Erlangen* **1865**, **1**, 169). Nach Sestini (*Bull. soc. chim.* **10**, (1868) 226) löst fl. SO_2 Brom leicht zu einer orangeroten Fl., welche im Sonnenlichte ihre Farbe nicht ändert. — SO_2Br_2 konnte von Gustavson (*Ber.* **6**, (1873) 9) und Melsens (*Compt. rend.* **76**, (1873) 92) nicht erhalten werden.

C. *Schwefelsaurer Bromschwefel.* — *(Prod. der Einw. von SO_3 auf Bromschwefel.)* — Eine noch fl. Lsg. von Schwefel in Brom absorbiert reichlich den Dampf von SO_3, ohne Änderung ihres Aussehens, entwickelt beim Destillieren kein SO_2 und läßt Schwefel zurück. Das erste Destillat ist rotbraun, rauchend, ll. in W., welche Lsg. freies Br, HBr und H_2SO_4 enthält. Das spätere Destillat ist rotbraun, unter Abscheidung von Schwefel, nicht aber von freiem Br, sehr langsam in W. l. zu HBr und H_2SO_4. H. Rose (*Pogg.* **44**, (1837) 327).

BROM, SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Bromsulfonsäure (?). — SO_3 absorbiert HBr-Gas und zerfließt zu einer roten Flüssigkeit. Aimé (*J. Pharm.* **21**, 88). — Nach Clausnizer (*Ber.* **11**, (1878) 2007) verläuft die Einw. nach: $SO_3 + 2HBr = SO_2 + H_2O + Br_2$ und $SO_2 + H_2O = H_2SO_4$. Als PBr_5 in H_2SO_4 gelöst und dann destilliert wurde, ging Br über und blieb ein Gemisch von H_2SO_4 und H_3PO_4 zurück. Clausnizer.

BROM, SCHWEFEL UND STICKSTOFF.

A. $S_4N_4Br_4$. *Schwefelstickstofftetrabromid.* — Setzt man zu einer Lsg. von N_4S_4 in CS_2 einen Überschuß von Br, so erhält man nach 24 Stunden einen kristallisierten Nd., der durch Trocknen auf Thonscherben leicht analysenrein erhalten werden kann. — Tiefbronzefarbene Prismen, unl. in fast allen Lösungsmitteln, zers. sich mit W. unter B. von S, SO_2, HBr und einer eigentümlich riechenden, noch nicht untersuchten Substanz. Beim Liegen an der Luft entweicht S_2Br_2 und es bleibt ein gelber, amorpher Rückstand, für den anfangs die Formel $N_4S_5Br_2$, Clever u. Muthmann (*Ber.* **29**, (1896) 340), später N_3S_4Br ermittelt wurde. Muthmann u. Seitter (*Ber.* **30**, (1897) 627) (vgl. unter C.). — HNO_3 wirkt auf $S_4N_4Br_4$ oxydierend unter Feuererscheinung; konz. H_2SO_4 bildet N, SO_2 und S_2Br_2. Clever u. Muthmann.

		Clever u. Muthmann	
S_4	25.39	25.41	25.11
N_4	11.11	11.22	11.50
Br_4	63.49	63.44	63.44
$S_4N_4Br_4$	100.00	100.07	100.05

B. $S_4N_4Br_6$. — N_4S_4 absorbiert Bromdampf unter Verflüssigung; nach einigen Tagen entstehen tief granatrote Kristalle von der Formel $S_4N_4Br_6$. Diese zersetzen sich leicht unter Abspaltung von Br und Hinterlassung des gelben Rückstandes wie bei A). Clever u. Muthmann.

		Clever u. Muthmann	
S_4	19.28	20.19	20.22
N_4	8.43	7.30	7.62
Br_6	72.29	72.33	72.10
$S_4N_4Br_6$	100.00	99.82	99.94

C. S_4N_3Br. *Thiotrithiazylbromid.* — Entsteht wie das entsprechende Chlorid (vgl. dort S. 207). 2 g Schwefelstickstoff und ca. 10 g S_2Br_2 wurden in CS_2 gelöst stehen gelassen; nach 12 Stunden hatten sich kleine, gelbe Nadeln ausgeschieden. — Die Verb. entsteht auch aus dem Chlorid, S_4N_3Cl, durch Behandlung mit CS_2 und Br. — Goldgelbes, luftbeständiges Kristallpulver, verpufft beim Erhitzen, gibt beim Kochen mit W. NH_4Br, S und SO_2, mit verd. Alkalilaugen NH_3, Alkalibromid, -thiosulfat und -sulfid. Auch beim Kochen mit Alkohol tritt vollständige Zersetzung ein. Muthmann u. Seitter (*Ber.* **30**, (1897) 627).

		Clever	Muthmann u. Seitter
S_4	51.20	51.16	51.48
N_3	16.80	16.99	16.92
Br	32.00	32.06	31.63
S_4N_3Br	100.00	100.21	100.23

BROM UND SELEN.

A. Se_2Br_2. *Selenmonobromid, Selenbromür.* — 1. Br und Se vereinigen sich unter heftiger Wärmeentw., bei 15.9 T. Se auf 16 T. Br zu dunkelblutrotem Se_2Br_2. Man tropft entweder das Br zu dem in großen Stücken anzuwendenden Se und läßt bis zur Vereinigung stehen, oder man übergießt Selenpulver mit CS_2 und läßt Br zufließen, bis das Se ganz oder fast ganz verschwunden ist. — 2. Das Gemenge von 5 T. $SeBr_4$ und 3 T. Se zerfließt bald zu Selenmonobromid. Schneider (*Pogg.* **128**, 327; *J. B.* **1866**, 113). — Dunkelblutrote, in größeren Massen

fast schwarze, undurchsichtige Fl., deren dünne Schichten das Licht schön rubinrot hindurchlassen. D.[15] 3.604. Riecht unangenehm, dem Chlorschwefel einigermaßen ähnlich. Färbt die Haut dauernd rotbraun. SCHNEIDER. — Gibt in Dampfform ein Spektrum von fast gleich abstehenden Linien. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 465). — Se_2Br_2 mischt sich mit CS_2 zu einer schön rotbraunen Fl., löst sich ohne Zers. in $CHCl_3$ und Äthylbromid; löst ca. 22 % seines Gewichtes an Se, welches beim Vermischen mit CS_2 als zähe M. abgeschieden wird. SCHNEIDER. — Zerfällt beim Erhitzen teilweise, indem zuerst Bromdampf entweicht, hierauf $SeBr_4$ sublimiert, welchem bei 225 bis 230° unzersetztes Se_2Br_2 und endlich Se folgt. Auf 80° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, gibt es kein Sublimat; dieses tritt aber bei Anwesenheit von überschüssigem Br oder von $SeBr_4$ auf. — Bedeckt sich an feuchter Luft mit wss. SeO_2 und HBr unter Abscheidung von Se; im W. sinkt es zu Boden und zers. sich langsam nach: $2Se_2Br_2 + 2H_2O = 3Se + SeO_2 + 4HBr$. — Vereinigt sich mit Br unter Zischen und Erwärmung zu $SeBr_4$; war das Se_2Br_2 in CS_2 gelöst, so scheidet Br das $SeBr_4$ als gelbes Pulver ab. — Durch Kalilauge oder wss. NH_3 erfolgt sehr langsame Zers., schneller bei Zusatz von Ammoniumsulfid; die entstehende braune Lsg. enthält Bromid und Metallselensulfid; HCl fällt aus dieser Lsg. gelbes Schwefelselen. — AgCN, in die Lsg. von Se_2Br_2 in CS_2 eingetragen, bildet etwas Selencyan (*Pogg.* **129**, (1866) 634). — Abs. A. zers. Se_2Br_2, besonders schnell das in CS_2 gelöste, in gelöst bleibendes $SeBr_4$ und rotes flockiges, bald kristallinisch werdendes Se, von dem 37.91 % des angewendeten Se_2Br_2 erhalten werden nach: $2Se_2Br_2 = 3Se + SeBr_4$ (Ber. 37.38 % Se). Dem A. ähnlich scheint Benzol zu wirken. Ist der A. wasserhaltig, so erfolgt weitere Zers. des $SeBr_4$; der Gesamtvorgang erfolgt dann nach: $2Se_2Br_2 + 2H_2O = 3Se + SeO_2 + 4HBr$. — Die Lsg. von Se_2Br_2 in Äthyljodid zersetzt sich bald unter B. von Selenjodür und Äthylbromid. SCHNEIDER.

			SCHNEIDER Mittel
2Se	159	49.84	49.37
2Br	160	50.16	49.37
Se_2Br_2	319	100.00	98.74

B. $SeBr_4$. *Selentetrabromid, Selenbromid.* — Wurde bereits von SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **35**, (1827) 349) erhalten. — — 1. Das beim Vermischen von Se mit Br anfangs entstehende fl. Se_2Br_2 geht bei Zusatz von mehr Br unter Zischen und Temperaturerhöhung in festes $SeBr_4$ über. Selbst bei sehr großem Überschuß an Br (1 T. Se auf 10 bis 12 T. Br) wird keine bromreichere Verb. erhalten. Das gebildete $SeBr_4$ wird bei Abhaltung der Luftfeuchtigkeit und Ggw. von überschüssigem Br zerkleinert und das überschüssige Br durch einen ganz trockenen Luftstrom entfernt. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **129**, 450; *J. B.* **1866**, 130). — 2. Wird aus der Lsg. von Se_2Br_2 in CS_2, $CHCl_3$ oder Äthylbromid durch Br als gelbes, undeutlich kristallinisches Pulver erhalten. Die Abscheidung erfolgt nur aus der konz. Lsg. von Se_2Br_2 in CS_2 bei Zusatz von Brom. SCHNEIDER. 3. Durch absoluten A. wird Se_2Br_2 (vgl. dort) in Se und $SeBr_4$ umgewandelt. SCHNEIDER. — 4. Beim Auflösen von SeO_2 in wss. HBr entsteht eine tiefbraun gefärbte Fl., welche kein freies Br enthält, sondern dessen braune Färbung von nach: $SeO_2 + 4HBr = SeBr_4 + 2H_2O$ gebildetem $SeBr_4$ herrührt. Durch Zusatz von konz. Lsgg. von KBr oder NH_4Br zu der erhaltenen Fl. erhält man die Verbb. K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$ (vgl. S. 281). MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1903) 1008). — Nach 1) hellrotbraunes Pulver, welches, wenn bei Überschuß von Br dargestellt, kristallinisch ist. Das nach 2) aus der Lsg. in CS_2 gefällte, gelbe Prod. wird beim Stehenlassen über Natronkalk, wobei der hartnäckig anhängende CS_2 entweicht, dunkelorangerot, zuletzt durch Verlust

von Br braun. Wird das nach 1) erhaltene Prod. mit 2 T. CS_2 längere Zeit stehen gelassen, so entsteht auch ein orangerotes Kristallpulver. — Die Verb. riecht widrig nach Chlorschwefel und ist schon bei gewöhnlicher Temp. flüchtig. — Bei längerem Erhitzen auf 70 bis 80° erfolgt teilweise Zers. unter Auftreten von Bromdampf, während die Hauptmenge als durch Se_2Br_2 verunreinigtes $SeBr_4$ in schwarzen, glänzenden, sechsseitigen Blättern, eine kleinere Menge als reines $SeBr_4$ in dunkelorangeroten Kristallen sublimiert. Schließlich erhält man dunkelgelbe, zarte, federförmige Kristalle von abweichender Zus. und es verbleibt ein Rückstand von Se_2Br_2. — $SeBr_4$ zersetzt sich an feuchter Luft in Br und S_2Br_2, löst sich in wenig W. mit gelber Farbe, in mehr W. zur farblosen Fl., welche SeO_2 und HBr enthält: $SeBr_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HBr$. — In HCl löst sich die Verb. mit brauner Farbe, in A. unter teilweiser Zers., ohne Zers., aber ziemlich schwer in CS_2, ferner in $CHCl_3$ und Äthylbromid. Über das Verhalten gegen SeO_2 s. unter C). SCHNEIDER.

			R. SCHNEIDER			
			a.	b.	c.	d.
Se	79.5	19.90	19.23	19.54	19.44	19.70
4Br	320	80.10	79.46	80.36	80.00	80.05
$SeBr_4$	399.5	100.00	98.69	99.90	99.44	99.75

a) nach 1, b) bei Ggw. von viel überschüssigem Br erhalten; c) orangerotes Sublimat, d durch CS_2 orangerot gewordene Kristalle. — Nach den Angaben von SERULLAS soll die beständigste Verb. zwischen Se und Br auf 1 T. Se 5 T. Br enthalten, was durch SCHNEIDER widerlegt erscheint.

C. $SeOBr_2$ *Selenoxybromür.*? — Ein Gemenge von gleichen Moll. $SeBr_4$ und SeO_2 schmilzt beim Erhitzen unter B. einer braunen Fl., die zu langen Nadeln gesteht, vielleicht diese Verb. SCHNEIDER.

BROM, SELEN, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Selendioxyd und Bromwasserstoff. — SeO_2 absorbiert energisch HBr.

A. $SeO_2,4HBr$. — Kühlt man bei der Absorption von HBr stark ab, so erhält man die Verb. $SeO_2,4HBr$. — Glänzende, stahlgraue Flitter, die bis 55° keine merkliche Tension zeigen, bei höherer Temp. sich aber zersetzen in Se, Br und W. Bringt man die Verb. in eine V-förmige Röhre und erhitzt den einen Schenkel auf 120° unter gleichzeitiger Abkühlung des zweiten auf —20°, so erhält man in letzterem wss. HBr neben etwas Se; gleichzeitig tritt Abscheidung von SeO_2 ein. In sehr wenig W. gelöst, erhält man eine fast schwarze Flüssigkeit. A. DITTE (*Compt. rend.* **83**, (1876) 56, 223).

B. $SeO_2,5HBr$. — Die Verb. $SeO_2,4HBr$ nimmt bei gewöhnlicher Temp. weitere Mengen von HBr auf. Bei —15° erhält man braune Flitter von der Zus. $SeO_2,5HBr$. — Braune, glänzende Flitter, die sich über 65° unter B. von Br und W. zersetzen, bei niedrigerer Temp. unter Abgabe von HBr die Verb. $SeO_2,4HBr$ zurücklassen. Bei —25° hat die Verb. keine bemerkbare Tension. Bei —6° beträgt dieselbe 108 mm, bei 0° 135 mm, bei 30° 287 mm, bei 54° 404 mm; bei 54° entweichen schon Spuren von Brom. DITTE.

BROM, SELEN, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

$(NH_4)_2SeBr_6$. *Ammoniumselenbromid.* — 1. Man löst NH_4Br und SeO_2 in wenig W. und setzt konz. Bromwasserstoffsäure zu. Die Verb. fällt als kristallinischer Nd. aus. Läßt man nach Filtration desselben die Mutterlauge langsam verdunsten, so erhält man prachtvolle Oktaeder. MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1008). — 2. Durch Zusatz von Se und etwas Br im Überschuß zu einer wss. Lsg. von

NH_4Br. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 545; *C.-B.* **1898** II, 658). — Dunkelorangerote, wohl ausgebildete Oktaeder, die untergeordnete Flächen des Würfels zeigen. Bei Anwendung von wenig Fl. erreichen sie eine Größe von 1/2 cm und zeigen in dieser Form eine prächtig granatrote Farbe und halbmetallischen Glanz. MUTHMANN u. SCHÄFER. Rote Kristalle, D. 3.3266. LENHER.

Se gef. 13.09%; ber. 13.27%. MUTHMANN u. SCHÄFER. Die Verb. wurde von LENHER zur Bestimmung des Atomgewichtes des Se verwendet.

BROM, SELEN, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

$NH_4Br,2SeO_2,2H_2O$. *Ammoniumbromopyroselenit.* — Wird in ähnlicher Weise wie die entsprechende Chlorverb. (vgl. S. 216) durch Eindunsten der schwach sauren Lsg. von überschüssiger SeO_2 und NH_4Br in wasserklaren Kristallen erhalten. In W. leichter l. als die Chlorverb. (Gef. 62.14% SeO_2; ber. 62.35%). MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1014).

BROM UND FLUOR.

Ein von LEESEN (*Phil. Mag.* **1844**, 520) angeblich durch Einleiten von Fluor in Br dargestelltes Bromfluorid soll eine in W. ll. Flüssigkeit bilden, die Glas nicht merklich angreift. — Ein Bromfluorid soll nach AUBRÉE, MILLET u. LEBORGNE (*Compt. rend.* **33**, (1851) 501) zur beschleunigten Hervorbringung photographischer Bilder benutzt werden. Vgl. FEHLING (*Handwörterbuch d. Chemie* **2**, (1875) 244). [Da Fluor 1844 noch nicht dargestellt werden konnte, das von LEBEAU (s. unten) dargestellte $BrFl_3$ von W. zersetzt wird, dürfte LEESEN keine Br-Fl-Verb. erhalten haben. DITZ.] — Zwischen Bromdampf und Fluor erfolgt in der Kälte eine heftige Rk., die zwar von einer leuchtenden Feuererscheinung begleitet, aber anscheinend nicht mit einer heftigen Wärmeentw. verbunden ist. Leitet man Fluor in fl., gut getrocknetes Brom, so tritt die Vereinigung sofort und ohne sichtbare Flamme ein. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbindungen*, **1900**, 124).

$BrFl_3$. *Bromtrifluorid.* -- Durch Einwirkung von Fluor auf fl. Brom bei 0°. LEBEAU (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1018; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 148; *C.-B.* **1906** I, 317, 1220): Ein gläserner Zylinder von 4 bis 5 cm Weite und 9 cm Höhe war durch einen hohlen, aufgeschliffenen Deckel verschlossen, der eine seitliche Röhre trug; die erste Röhre führte zu dem aus Pt hergestellten Entwicklungsgefäß des Fl, die zweite führte zu einem durch fl. Luft gekühlten Röhrensystem, welches das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindert. Das Br befand sich in einem kleinen Pt-Schiffchen in dem gläsernen Zylinder. Die Einw. des Fl auf das Br erfolgte unter Lichtabschluß bei 0°. Nach der Einw. wurde der Apparat mit festem CO_2 gekühlt, das Schiffchen mit dem erstarrten BFl_3 schnell herausgenommen und in ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht. LEBEAU. — S. auch PRIDEAUX (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 240; **22**, (1906) 19; *J. Chem. Soc.* **89**, 316; *C.-B.* **1906** I, 175, 1524), nach welchem fl. Fluor auf festes Br gar nicht einwirkt. Ein höheres Fluorid als $BrFl_3$ wurde nicht erhalten. — Bei Ggw. von W. wird das Br durch Fl zunächst in HOBr, hierauf in $HBrO_3$ verwandelt. LEBEAU. — Farblose, an der Luft stark rauchende, die Haut heftig angreifende Fl., die beim Abkühlen zu einer aus langen Prismen zusammengesetzten Kristallmasse erstarrt, die bei 4° bis 5° schmilzt. LEBEAU. Hellgelbe Fl., die bei —2° zu einer weißen Masse erstarrt. PRIDEAUX. — Sehr reaktionsfähig, ähnlich wie Fl; reagiert mit einer großen Anzahl von Elementen und Verbb. Ein Jodkristall auf die auf —10° abgekühlte Verb. geworfen, tritt unter Temperaturerhöhung nach und nach in Rk. und gibt schließlich unter Erglühen JFl_5 und Brom. S reagiert mit der festen Verb. nicht, bei eintretender Verflüssigung tritt Entzündung ein unter B. von Br- und Fl-Verbb. des S. Roter P, As, Sb, B, kristallisiertes Si reagieren heftig in der Kälte,

ebenso die meisten Metalle und ihre Verbb. — Durch W. und Alkalien wird die Verb. unter Entw. von O und B. von HFl, HOBr und Spuren von $HBrO_3$ zersetzt. — Die Rk. mit Kohlenstoff erfolgt bei schwachem Erwärmen. Gegen organische Verbb. verhält sich die Verb. wie Fluor. A., Ae., Benzol, Terpentin entzünden sich schon in der Kälte bei Berührung mit der Verb. LEBEAU.

In der Verb. $BrFl_3$ ist das Br als dreiwertig anzusehen. LEBEAU.

BROM UND CHLOR.

Chlorbrom. ClBr. (?) — Cl vereinigt sich selbst bei —90° mit Brom. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, (1845) 817; *Ann.* **56**, (1845) 160). Man leitet Chlorgas durch Br und verdichtet den sich entwickelnden Dampf durch eine Kältemischung. BALARD. — Bildet sich nur bei Tempp. unter +10°. W. BORNEMANN (*Ann.* **189**, (1877) 184). — Bei der Einw. von Cl auf $AgBrO_3$ bei 50° entsteht ClBr neben AgCl und O. Vielleicht bildet sich intermediär eine Verb. ClO_3Br, die in BrCl und 3O zerfällt. KRUTWIG (*Ber.* **14**, (1881) 304). — Fl. Cl reagiert mit Br zunächst unter B. von BrCl, welches unter weiterer Cl-Aufnahme wahrscheinlich in $BrCl_3$ übergeht (Analysen unsicher). Bereits unterhalb 0° zersetzt sich die (bei —75° feste) rote M. unter Hinterlassung von BrCl. THOMAS u. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906** II, 848). — BrCl existiert nicht, die angebliche Verb. entspricht lediglich der Löslichkeit des Cl in Br bei 0°. Ebensowenig bilden sich bei der direkten Einw. von Cl auf Br andere Verbb. Die Kristalle, welche sich aus einer Lsg. von Br in fl. Cl bei genügender Abkühlung abscheiden, zeigen eine von der Bildungstemp. abhängige Zus. und bestehen aus Mischkristallen von Cl und Br. Die aus den ermittelten Schmelzpunkten der Mischungen von Br und Cl konstruierte Kurve zeigte eine schwache Konkavität ohne sichtbares Maximum. LEBEAU (*Compt. rend.* **143**, 589; *C.-B.* **1907** I, 9). — Auf Anregung von BAKHUIS-ROOZEBOOM untersuchte auch B. J. KARSTEN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 365) das System Chlor-Brom: Es wurden die Abkühlungs- und Erstarrungskurven, sowie die Siedepunktskurven bestimmt. Aus den Gefrierpunktskurven folgt mit großer Bestimmtheit, daß Br und Cl im festen Zustande keine einzige Verb. aufweisen, sondern nur eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden. Dadurch wird bereits sehr unwahrscheinlich, daß im fl. und Dampfzustand bestimmte Verbb. bestehen sollten. Die Siedepunktskurven bestätigen diese Folgerung. Die Angaben von THOMAS u. DUPUIS über die Existenz von BrCl und $BrCl_3$ sind unrichtig. KARSTEN. — Rotgelbe, sehr dünne und flüchtige Flüssigkeit, BALARD; rotbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, BORNEMANN. — Entwickelt dunkelgelbe, zu Tränen reizende Dämpfe. BALARD. — In W. l. mit gelber Farbe. BORNEMANN. — Erstarrt gegen —39° zu einer dunkelroten Masse. THOMAS u. DUPUIS. — Bildungswärme aus den Gasen ist +4600 cal., aus fl. Br und gasförmigem Cl +600 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 841; **91**, 951; *J. B.* **1880**, 108). — Chlorbrom ist ein Nichtleiter. BROWN (*Phil. Mag.* [5] **31**, 449; *J. B.* **1891**, 290). — Es zerfällt bei höherer Temp. größtenteils in Cl und Brom. BORNEMANN. — Metalle verbrennen in ClBr zu Chlorid und Bromid. BALARD.

c) *Chlorbrom und Wasser.* — Wässriges Chlorbrom wird als hellgelbe Fl. durch Vermischen von 1%igem Bromwasser mit gleichviel gesättigtem Chlorwasser erhalten. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **88**, 483; *J. B.* **1863**, 156). — Nach SIMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 118; *J. B.* **1878**, 408) werden 31 g Br in 120 g einer Mischung von gleichen Volumen HOCl und W. gelöst und in diese mit Eis gekühlte Lsg. wird Cl bis zur Sättigung eingeleitet. — Eine Lsg. von ClBr wird nach MERLE (*Monit. scient.* [4] **9**, 695, 773; *J. B.* **1895**, 922) durch Elektrolyse eines Lösungsgemenges von KCl und KBr mit Hilfe von Kohlenelektroden gewonnen. — Die gelbliche Lsg. zeigt den Geruch und die bleichende Wirkung des trockenen Chlorbroms und zerfällt mit Alkalilaugen in Chlorid und Bromat. BALARD. Sie gefriert erst unter —20° zur gleichförmigen Masse, im Sonnenlichte zerfällt sie in wss. HCl und $HBrO_3$. LÖWIG. — Der Fl. kann durch S, P, Zn, Fe, durch NO, NO_2, SO_2 und andere Reduktionsmittel, auch durch NH_3 und H_2O_2 Chlor entzogen werden, wobei das freiwerdende

Br die Fl. braunrot färbt. SCHÖNBEIN. Die Lsg. gibt mit $BaCl_2$ bei Ggw. von freiem Alkali einen Nd. von Baryumbromat. BORNEMANN. — Nach MERLE wird die Chlorbromlsg. zur Laugung von Gold verwendet. — Das Chlorobromieren des Goldes nach dem Verfahren von GROLLET beruht auf der gleichzeitigen Einw. von Cl und Br auf das Golderz. GRIVEAU (*Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw.* **48**, 567; *J. B.* **1900**, 499).

Ein Hydrat des Chlorbroms soll sich bei Abkühlung von Chlorbrom mit W. unter 0° oder beim Einleiten von Cl in mit W. bedecktes Brom, wodurch zuerst Lsg. des Br bewirkt wird, dann die Fl. kristallinisch gesteht, bilden. — Hellgelbe Spieße oder Blätter, welche über +70° zur hellgelben Fl. schmelzen. Wird durch NH_3 schnell in N, NH_4Br und Chlorstickstoff zersetzt. LÖWIG. — Die Existenz dieser Verb. wird von BORNEMANN angezweifelt; der festen Verb. kommt nach ihm die Zus. $ClBr,10H_2O$ zu, falls man sie für ein Hydrat von BrCl und nicht für ein Gemisch von $Br_2,10H_2O$ und $Cl_2,10H_2O$ hält.

		W. BORNEMANN
Br	27.07	26.40
Cl	12.01	11.58
$10H_2O$	60.91	62.02

d) *Chlorbrom und Chlorwasserstoffsäure.* — Konz. HCl löst viel Br und bildet eine Fl., welche der hydrobromigen Säure gleicht und wie diese Gold auflöst. LÖWIG. In konz. HCl ist Br mehr l. als in W. — Bei der Einw. von Br auf HCl und sehr konz. Lsgg. von Metallchloriden bilden sich unter Wärmeentbindung *Molekularverbindungen* von Br mit der Säure resp. mit den Salzen. wobei eine sehr geringe Menge Cl im freien Zustande austritt. Mit rauchender HCl erhält man die Verb. 2HCl,Br. Vielleicht entsteht auch zunächst HCl,Br_2, welch letztere Verb. sich im Überschusse der HCl unter Dissoziation löst. BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 761).

BROM, CHLOR, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

SOClBr. *Thionylchlorbromid.* — Bei der Einw. von HBr auf sd. $SOCl_2$ erhält man eine Fl., aus der durch fraktionierte Dest. im Vakuum $SOBr_2$ und SOClBr isoliert werden konnten. — Hellgelbe bei —23° noch nicht erstarrende Fl., welche bei 115° unter geringer Zers. siedet. D.⁰ 2.31. — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr erfolgt Zers. nach: $8SOClBr = 4SOCl_2 + 6Br + S_2Br_2 + 2SO_2$. Bei der Einw. von W. entstehen SO_2, HCl, HBr. Hg reagiert nach: $4SOClBr + 4Hg = 2SOCl_2 + SO_2 + S + 3HgBr$. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 320; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 909; *J. B.* **1896**, 368).

BROM, CHLOR, SCHWEFEL, SELEN.

A. *Brom und Chlorschwefel.* — *Brom* bildet mit *Chlorschwefel* eine schön rote Fl., welche die Elektrizität nur bei Zusatz von Ae. leitet. SOLLY.

B. $SeCl_3Br$. *Selentrichlorbromid.* — Entsteht durch Einleiten von Cl in die Lsg. des Se_2Br_2 in CS_2. — Gelbbrauner kristallinischer Nd. — Beim Erhitzen der Verb. über 179° entwickelt sich Br und ein Destillat von $SeCl_4$ geht über. EVANS u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **45**, 62; *J. B.* **1884**, 352).

C. $SeCl_2Br_2$. *Selendichloridbromid.*(?) — Wenn man eine Mischung von $SeBr_4$: Se_2Br_2 mit Cl oder eine Mischung der beiden Chloride mit Br zusammenbringt, so erhält man ein gelbbraunes kristallinisches Pulver von der Zus. $SeCl_2Br_2$. EVANS u. RAMSAY.

D. $SeCl,Br_3$. *Selenchlortribromid.* — Wird Se_2Cl_2 mit Br und CS_2 gemischt, so entsteht eine kristallisierte Verb. $SeCl,Br_3$. — Gelb gefärbt, wl. in CS_2, scheidet sich aus dieser Lsg. in orangegelben Kristallen ab. Die Verb. zersetzt sich vollständig bei 200°. EVANS u. RAMSAY.

Hugo Ditz.

JOD.

Ältere Literatur:

Vorkommen des Jods, alphabetisch geordnet:

Angelini. *Schw.* **36**, (1822) 319; *Gilb.* **73**, (1823) 333. — Aschoff. *Br. Arch.* **20**, 148. — Balard. *Ann. Chim. Phys.* 28, (1825) 178; *Schw.* **44**, (1825) 350; *Kastn. Arch.* **5**, 126.

Bernhardy. *N. Br. Arch.* **26**, 199. — Berzelius. *Schw.* **44**, (1825) 128; *Pogg.* **4**, (1825) 269. — *Lehrb.* **1**, 255. — Bonjean. *J. Chim. méd.* **14**, (1838) 123.— Boussingault. *Ann. Chim. Phys.* **30**, (1825) 91; *Schw.* **46**, (1826) 113. — *Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 163. — Brandes. *Br. Arch.* **16**, 107. — *N. Br. Arch.* **13**, 156; **16**, 157. — Bussy. *J. Pharm.* **25**, 718; *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 495; **50**, (1850) 285. — *J. Pharm.* [3] **17**, 341; *J. B.* **1850**, 267. — Bustamente. *Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 110.

Cantu. *Mem. de Turin* **29**, 221; *Schw.* **44**, (1825) 351; *Kastn. Arch.* **5**, 127. — Chatin. *J. prakt. Chem.* **50**, 273; **51**, (1850) 277. — Chevallier. *J. Pharm.* **8**, 409. — Creuzburg. *Kastn. Arch.* **27**, 221.

Dickie. *Ann.* **34**, (1840) 240. — Duflos. *Arch. Pharm.* [2] **49**, 29; *J. B.* **1847/48**, 379.

Egidi. *Brugn. Giorn.* **18**, 240; *Schw.* **45**, (1825) 128. — Emmet. *Am. J. sci.* (*Sill.*) **18**, (1830) 260.

Fuchs. *Repert.* **14**, 276. — Fyfe. *Edinb. phil. J.* **1**, 254; *Gilb.* **66**, (1820) 241.

Gaultier de Claubry. *Ann. Chim. Phys.* **13**, (1820) 298; *N. Tr.* **5**, 1, 371. — Gentele. *Chem. gaz.* **1850**, 46. — Girardin. *Compt. rend.* **14**, (1842) 618. — L. Gmelin. *Ann.* **31**, (1839) 321. — Göbel. *Repert.* **11**, 44. — Gräger. *N. Br. Arch.* **26**, 60 u. 187.

Happ. *N. Tr.* **6**, 1, 304. — Hausmann. *Ann.* **22**, (1837) 170. — Hayes. *Berzel. Jahresb.* **21**, 2, 217. — Henry. *J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 231. — v. Holger. *Z. Phys. Math.* **9**, 75. — Holl. *N. Tr.* **7**, 2, 137; **12**, 1, 297. — Hopfer de l'Orme. *Ann.* **21**, (1837) 73.

John. *Schw.* **45**, (1825) 128; *Kastn. Arch.* **4**, 323. — Jonas. *Ann.* **26**, (1838) 346.

Krüger. *Schw.* **32**, (1821) 292; **37**, 444; *Br. Arch.* **11**, 383.

Lamy. *J. prakt. Chem.* **51**, (1850) 187. — Liebig. *Kastn. Arch.* **5**, 454. — *Mag. Pharm.* **16**, 124.

Marchand. *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 151. — *Compt. rend.* **31**, (1850) 495. — von der Marck. *Arch.* [2] **51**, 154; *J. B.* **1847/48**, 379. — Meissner. *Schw.* **43**, (1825) 68. — Menzel u. Cochler. *Kast. Arch.* **12**, 252; **13**, 336; *Schw.* **50**, (1827) 252. — Morin. *J. Pharm.* **27**, 84. — Meyer. *N. Tr.* **5**, 2, 430. — Meyrac. *Compt. rend.* **30**, 475; *J. B.* **1850**, 268. — Müller. *Arch. Pharm.* [2] **35**, 40.

Nentwich u. Pleischl. *Z. Phys. Math.* **4**, 91 u. 97.

Personne. *Compt. rend.* **30**, 478; *J. B.* **1850**, 268. — Pfaff u. van der Smissen. *Schw.* **45**, (1825) 378. — Preuss. *Ann.* **34**, (1840) 239.

Ragazzini. *J. Chim. méd.* **11**, (1835) 360. — del Rio. *Schw.* **50**, (1827) 494; **51**, 253. — *Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 110; Ausz. *Pogg.* **39**, (1836) 526.

Sarphati. *Repert.* **59**, 314. — Sgarzi. *J. Chim. méd.* **10**, (1834) 738. — Steinberg. *J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 387. — Stoltze. *Berl. Jahrb.* **29**, 1, 202. — Straub. *Schweiz. Naturw. Anzeiger,* Jahrg. **3**, 59; *Gilb.* **66**, (1820) 249. — Stratingh. *Repert.* **15**, 282.

Torosiewicz. *Repert.* **34**, 8; **36**, 169; **61**, 395; **63**, 114; **66**, 314. — Turner. *N. Edinb. Phil. J.* **1**, 159.

Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* **29**, (1825) 410; *N. Tr.* **11**, 1, 25. — A. Vogel. *Kastn. Arch.* **6**, 333. — Völcker. *Inst.* **1849**, 406; *J. B.* **1849**, 251.

Wackenroder. *N. Br. Arch.* **15**, 197; **17**, 187; **24**, 140; **26**, 321. — Waltl. *Repert.* **66**, 314.

Yniestra. *Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 111: *Pogg.* **39**, (1836) 526.

Jod überhaupt:

Courtois, Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* **88**, (1813) 304; *Gilb.* **48**, (1814) 367.
H. Davy. *J. Phys.* **77**, 456; *Gilb.* **48**, (1814) 32. — *Schw.* **11**, 68; *Gilb.* **48**, (1814) 19. — *Schw.* **11**, (1814) 234. — *Ann. Chim.* **92**, (1814) 89. — *Schw.* **16**, (1816) 343; *Ann. Chim.* **96**, (1815) 289.
Vauquelin. *Ann. Chim.* **90**, (1814) 239; *Schw.* **13**, (1815) 394; **14**, 44; *Gilb.* **48**, (1814) 305.
Gay-Lussac. *Ann. Chim.* **88**, (1813) 311; *Gilb.* **48**, (1814) 24. — *Ann. Chim.* **88**, 319; *Gilb.* **48**, (1814) 372. — *Ann. Chim.* **91**, (1814) 5: *Schw.* **13**, 384; **14**, 35; *Gilb.* **49**, (1815) 1 u. 211.
Colin. *Gilb.* **48**, (1814) 280.
Colin u. Gaultier de Claubry. *Ann. Chim.* **90**, (1814) 87; *Gilb.* **48**, (1814) 297; *Schw.* **13**, (1815) 453.
Inglis. *Phil. Mag. J.* **7**, 441; **8**, 12 u. 191; *J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 394.

Darstellung des Jods:

Accum, Fischer, Garden. *Gilb.* **48**, (1814) 5 bis 18. — Thomson, Wollaston. *Gilb.* **48**, (1814) 277. — Soubeiran. *J. Pharm.* **13**, 421; *Pogg.* **12**, (1828) 604; *N. Tr.* **16**, 2, 132. — Whytelaw. *Pogg.* **39**, (1836) 199. — Bussy. *J. Pharm.* **23**, 17; *Ann.* **22**, (1837) 62; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 251. — Mohr. *Ann.* **22**, (1837) 66. — Graham. *Lehrb.* **2**, 252.

Der Name Jod ist abgeleitet von ἰώδης (veilchenartig); dies bezieht sich auf die violette Farbe des Joddampfes.

Übersicht: I. *Geschichte*, S. 286. — II. *Vorkommen.* 1. Als Jodwasserstoff, S. 287. — 2. Als Jodide. a) In Mineralien, Wässern usw., S. 287. — b) Im pflanzlichen und tierischen Organismus, S. 289. — 3 Als Jodate (und Perjodate), S. 291. — III. *Bildung und Darstellung.* 1. Allgemeines, S. 291. — 2. Aus jodhaltigen Seepflanzen. S. 291. — 3. Aus der Mutterlauge von Chilisalpeter, S. 293. — 4. Elektrolytische Darstellung, S. 294. — 5. Sonstige Darstellungsverfahren und Bildungsweisen, S. 294. — 6. Reinigung, S. 294. — IV. *Physikalische Eigenschaften*, S. 296. — V. *Chemisches Verhalten,* S. 305. — VI. *Jod und Wasser*, S. 309. — VII. *Atomgewicht*, S. 310. — VIII. *Wertigkeit*, S. 311. — IX. *Physiologisches Verhalten*, S. 311. — X. *Analytisches,* S. 311. — XI. *Anwendung,* S. 312.

I. Geschichte. — *Jod* wurde 1812 vom Salpetersieder Courtois entdeckt und am eingehendsten von Gay-Lussac (1813 und 1814) untersucht. — Die Existenz der *Jodwasserstoffsäure* und der Verbb. des J mit P und S wurde (1813) von Clément und Désormes mitgeteilt. — Die ersten Mitteilungen über *Jodsäure* und *Jodate* wurden (1813) von H. Davy und Gay-Lussac gemacht. Die *Perjodsäure* wurde (1833) von Magnus u. Ammermüller entdeckt. Vgl. Kopp (*Geschichte der Chemie* **3**, (1845) 372). — Die erste Mitteilung über *Unterjodige Säure* machte (1845) Koene. — Die Existenz des von Sementini (1824) beschriebenen *Jodoxyds* erscheint fraglich, ebenso die des *Jodtrioxyds* (Ogier, 1877), der *Jodigen Säure* (Sementini), der *Jodunterjodsäure* und der *Unterjodjodsäure.* — Das *Jodtetroxyd* wurde zuerst von Millon (1844) erhalten.

Triazojodid wurde (1900) von Hantzsch dargestellt, die ersten Untersuchungen über *Jodstickstoff* wurden (1829) von Serullas durchgeführt, *Jodstickstoffammoniakverbindungen* wurden (1900) von Hugot und von Ruff dargestellt, *Hydrazinmonojodid, Hydrazindijodid, Trihydrazinbijodhydrat* von Curtius u. Schulz (1890), *Jodwasserstoffdi-, -tetra- und -heptammoniak* von Troost (1881), *Jodammoniumjodid* von Guthrie (1863), *Ammoniumtrijodid* von Johnson (1878). Die Existenz der von Millon und später von Kämmerer beschriebenen „*Nitrojodsäure*" ist fraglich. Das normale *Hydroxylaminjodhydrat* wurde von Wolffenstein u. Groll (1901), *Dihydroxylaminjodhydrat* und *Trihydroxylaminjodhydrat* von Dunstan u. Goulding (1896) dargestellt. Das von Ditte angeblich dargestellte *Ammoniumdijodat* existiert nach späteren Angaben nicht, *Ammoniumtrijodat* wurde von Ditte dargestellt.

Die ersten Mitteilungen über Verbb. von J mit Schwefel machten Clément u. Désormes (1813). — *Thiotrithyazyljodid* wurde (1897) von Muthmann u. Seitter, *Jodschwefelsaures Ammonium* (1871) von Zinno, die *Verb.* SO_2NH_4J (1900) von Péchard, *Selenmonojodid* und *Selentetrajodid* (1871) von Schneider, *Ammoniumselenatmonojodat* und *Ammoniumselenattrijodat* (1903) von Weinland u. Barttlingk beschrieben. — Eine Verb. von J mit Fl wurde schon von Gore (1871) beobachtet, das *Jodpentafluorid* wurde zuerst von Moissan (1902) erhalten. *Ammoniumdifluoroxyjodat* wurde (1899) von Weinland u. Köppen dargestellt. — Jodtrichlorid wurde (1875) von Brenken erhalten. — Die Existenz der von Kämmerer (1861) beschriebenen *Verb.* JCl_4 sowie der *Verb.* JCl_5 erscheint fraglich. — *Chlorjodschwefel* (SCl_4,JCl_3) wurde (1866) von R. Weber, *Jodtrichlorid-Schwefeltetrachlorid* (1904) von O. Ruff

u. G. FISCHER, *Jodmonobromid* von BALARD dargestellt. Das von BALARD u. LÖWIG beschriebene *Jodpentabromid* existiert nach späteren Angaben nicht. *Ammoniumbromjodobromid* wurde (1900) von JACKSON u. DERBY dargestellt.

II. Vorkommen. — Im freien Zustande kommt Jod kaum in der Natur vor. Doch soll nach WANKLYN (*Chem. N.* **54**, 300; *J. B.* **1886**, 2322) das W. von Woodhall Spa bei Lincoln von freiem Jod tiefbraun gefärbt sein. Sonst findet sich das J in der Natur nur in Form von Verbb. vor, und zwar als HJ und in Form von Jodiden, Jodaten und Perjodaten.

1. *Als Jodwasserstoff.* — In den Emanationen des Vesuvs. MATTEUCCI (*Compt rend.* **129**, (1899) 65).

2. *Als Jodide. a) In Mineralien, Wässern usw.* — Im Mineralreiche als Merkurijodid, Coccinit, HgJ_2, DEL RIO; als Silberjodid, Jodyrit, AgJ, VAUQUELIN, DEL RIO; als Jodobromid 2Ag(Cl,Br),AgJ, v. LASAULX (*Z. Kryst.* **1**, 506; *J. B.* **1877**, 1286; **1878**, 1219); SELIGMANN (*Z. Kryst.* **6**, 229; *J. B.* **1882**, 1530); BLAKE (*Am. J. sci. Sill.* [4] **19**, 230; *C.-B.* **1905** I, 1510); als Bleioxychlorojodid, DOMEYKO (*Ann. min.* [6] **5**, 453; *J. B.* **1864**, 866). Im Weißbleierz von Catorce in Mexiko, BUSTAMENTE; als Marshit CuJ. In verschiedenen Proben von Malachit wurden 0.08 bis 0.4% J (und 1.8 bis 5.5% Cl) gefunden. W. AUTENRIETH (*Z. physiol. Chem.* **22**, 508; *J. B.* **1897**, 493). Malachit enthält ein basisches Kupferjodid, Cuprit wahrscheinlich CuJ. AUTENRIETH (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 626). S. auch OCHSENIUS (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 669). — In sehr kleiner Menge im schlesischen Zinkerze, MENZEL u. KOCHLER; im Thonschiefer von Latorp in Schweden, GENTELE (*Stockh. Akad. Ber.* **1848**, 131; *J. B.* **1849**, 251); im Kalkstein bei Lyon und Montpellier, LEMBERT (*J. Pharm.* [3] **19**, 240; *J. B.* **1851**, 319); im bituminösen Liasschiefer von Württemberg, SIGWART (*Württemb. naturw. Jahresb.* **1853**, 43; *J. B.* **1853**, 329); im dolomitischen Kalkstein von Saxon, hauptsächlich in den weicheren Teilen desselben, RIVIER u. FELLENBERG (*Bull. Soc. Vaud. des sc. nat.* **1852** et **1853**; *J. B.* **1853**; 924); im Steinsalz von Hall in Tirol, FUCHS, nach O. HENRY (*J. chim. méd.* [3] **5**, 81; *J. B.* **1849**, 780) fast in jedem Steinsalz. — In den Phosphoriten gewisser Gegenden Frankreichs. FR. KUHLMANN (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1678). Über einen J enthaltenden Phosphorit (Staffelit) s. auch TH. PETERSEN (*Jahrb. f. Min.* **1872**, 96; *J. B.* **1871**, 1172). Vgl. auch S. 291 unter 3). — In den eruptiven Gesteinen, besonders den Graniten, ist stets J nachweisbar. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, (1899) 66). In je 1000 g des Granits von Cauterets wurden 1.25, in unreinem Glimmer desselben Gesteins 0.78, in lichtglimmerigem Granit von Clermont 0.23, in apatitreichen, granulitischen Nestern 0.17, in chlor- und fluorhaltigem, norwegischem Apatit 0.23 mg Jod gefunden. Das Jod ist nicht an ein besonderes Mineral gebunden, sondern im ganzen Gestein als Verunreinigung enthalten. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **132**, 132; *C.-B.* **1901** I, 1388). — J findet sich ferner im Curaçao-Guano, H. STEFFENS (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 50); ferner im Natronsalpeter von Chili, HAYNES, LEMBERT (vgl. S. 291 unter 3)). — Als Ammoniumjodid, mit Salmiak gemengt, in der brennenden Steinkohlengrube von Commentoy sublimiert. BUSSY. — In Steinkohlen, DUFLOS, BUSSY, MACADAM, MÈNE (*Compt. rend.* **30**, 612; *J. B.* **1850**, 268).

In folgenden Salzsolen, wohl als NaJ, CaJ_2 oder MgJ_2: Bex, MORIN; Sülze in Mecklenburg, KRÜGER; Kolberg in Pommern, JOHN; Salzufflen und Königsborn bei Unna, BRANDES; Rehme bei Minden, ASCHOFF; Schönebeck, HERMANN, STEINBERG; Halle in Sachsen, MEISSNER; Dürrenberg und Kösen, STOLTZE; Artern und Salzungen, WACKENRODER; Schmalkalden, BERNHARDY; Salzhausen und Kreuznach, LIEBIG; Balechow und Drohobycz in Galizien, TOROSIEWICZ; Kenahwa in Nordamerika, EMMET; Guaca in der Provinz Antioquia in Neugranada, BOUSSINGAULT; Baschen in Siebenbürgen, FOLBERTH (*J. B.* **1855**, 844); Soden im Spessart, MOLDENHAUER (*J. B.* **1856**, 769); Orb, RUMEL (*J. B.* **1856**, 769); Reichenhall, LIEBIG (*J. B.* **1866**, 991); Torpa, OLBERS und SVANGREN (*J. B.* **1854**, 769); BERLIN (*J. B.* **1865**, 939); Torpe in Schweden, OLBERS (*J. B.* **1854**, 769); Volterra, Italien, FUNARO (*Gazz. chim. ital.* **8**, 71; *J. B.* **1878**, 1312); Sole beim Kaspisee, PLOHN (*J. B.* **1879**, 1271); westvirginische Solen, J. W. MALLET (*Chem. N.* **44**, 207; *J. B.* **1881**, 1454).

In folgenden anderen Mineralwässern; Ein Brunnen bei Saragossa, SGARZI; Therme von Albano, RAGGAZINI; Quelle bei Sales in Piemont, ANGELINI; mehrere salinische Quellen bei Ascoli, EGIDI; Schwefelwasser von Castel nuovo d'Asti, CANTU; Therme von Aix in Savoyen, genannt: Source de soufre, BONJEAN; Quelle von Bonnington bei Leith, TURNER; Quelle von Bath (*Br. Arch.* **38**, 184); Marienbad in Böhmen (sehr wenig Jod enthaltend), BERZELIUS; Karlsbad, CREUZBURG und NENTWICH u. PLEISCHL; Heilbronn in Baiern (reich an Jod), A. VOGEL; Quelle von Künzig in Baiern, WALTL; Kropfwasser von Hall in Österreich, v. HOLGER; Schwefelwasser von Trutkawiec und alkalisches Wasser von Iwonicz in Galizien, TOROSIEWICZ; Dölau bei Halle, R. F. MARCHAND (*J. B.* **1849**, 614); Weilbach, Homburg, Pyrmont, Ems, Niederselters, Fachingen, FRESENIUS (*J. B.* **1861**, 1093; **1863**, 886 u. **1864**, 887; **1865**, 929; **1866**, 991; **1867**, 1024); Salzschlirf bei Fulda, LEBER (*J. B.* **1849**, 614); Aachen,

Liebig (*J. B.* **1851**, 651), Monheim (*J. B.* **1865**, 932; Burtscheid, Lersch (*J. B.* **1862**, 810); Krankenheil bei Tölz, Fresenius; Wittstein (*J. B.* **1853**, 709); Salzbrunn bei Kempten, Liebig (*J. B.* **1858**, 795); Tiefenbach im Allgäu, Zängerle (*J. B.* **1864**, 890); Sebastiansweiler, Boll, Reutlingen, Sigwart (*J. B.* **1853**, 329); Mondorff bei Luxemburg, van Kerckhoff (*J. B.* **1847/48**, 1003); Hall in Oberösterreich, Netwald (*J. B.* **1853**, 711); Luhatschowitz in Österr. Schlesien, Ferstl (*J. B.* **1853**, 712); Jahorowitz in Mähren, Ehrmann (*J. B.* **1850**, 625); Tarasp und Solis in Graubünden, v. Planta-Reichenau (*J. B.* **1859**, 843; **1865**, 935); Birmenstorf in Aargau, Bolley (*J. B.* **1853**, 716); Saxon in Wallis (mit intermittierendem Jodgehalt), Rivier u. Fellenberg (*J. B.* **1853**, 715), O. Henry (*J. B.* **1857**, 726), Morin (*J. B.* **1859**, 845); Bartfeld in Ungarn, v. Hauer (*J. B.* **1859**, 840); St. Georgen in Ungarn, Bauer (*J. B.* **1859**, 839); Csiz in Ungarn, Felix (*J. B.* **1865**, 894); Sztojka in Siebenbürgen, J. Wolff (*J. B.* **1867**, 1039); Lippik in Slavonien, Kauer (*J. B.* **1863**, 895); Spalato, Vierthaler (*J. B.* **1867**, 1040); Viterbo, Poggiale (*J. B.* **1853**, 718); Sauerwasser vor der Porta Flaminia bei Rom, Viale u. Latini (*J. B.* **1855**, 791); Ceneda in der Prov. Treviso, Bizio (*J. B.* **1860**, 837); Purton in North Wiltshire, Noad, Völcker (*J. B.* **1861**, 1111); Cheltenham Royal Old Wells, Abel u. Rowney (*J. B.* **1847/48**, 1010); Holbeck bei Leeds, Huggon (*J. B.* **1859**, 847); Ronneby in Schweden, Hamberg (*J. B.* **1860**, 842); Gazost im Dep. des Hautes-Pyrénées, O. Henry (*J. B.* **1857**, 726); Bléville in Frankreich, Marchand u. Leudet (*J. B.* **1860**, 839); Stolypin in Rußland, C. Schmidt (*J. B.* **1865**, 940; **1867**, 1042); Caledonia (intermittierende Quelle) Varennes Saint-Léon, Caxton, Plantagenet, Whitby, Hallowell, St. Catherines, Lanoraie, St. Genevière in Canada, Sterry Hunt (*J. B.* **1850**, 629; **1851**, 670; **1865**, 941); Louisville (artesischer Brunnen), J. L. Smith (*J. B.* **1859**, 848); Tarentum in Pennsylvanien (Bohrloch), Stieren (*J. B.* **1861**, 1112); Assinan, Mulder (*J. B.* **1847/48**, 1011), eine Quelle am Palimanggebirge, P. J. Maier, und vier Quellen auf der Insel Samar, Maier u. Bernelot Moens (*J. B.* **1861**, 1114), in Niederländisch-Indien; Dessa Molong, v. Baumhauer (*J. B.* **1862**, 821) und 9 andere Quellen in der Residentschaft Soerabaya auf Java, Scharlée u. Bernelot Moens (*J. B.* **1864**, 895); Analysen sehr jodreicher Mineralquellen Javas: E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **2**, 130; *J. B.* **1873**, 1245). Quelle von Medelin, Antioquia, Boussingault (*Compt. rend.* **78**, 453, 526, 593; *J. B.* **1874**, 1337); Grindbrunnen bei Frankfurt a. M., R. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 400; *J. B.* **1875**, 1287); Eisensäuerling von St. Moritz, Quellen von Tarasp und aus der Val sinestra (Unterengadin), Husemann (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 97, **7**, 204; *J. B.* **1875**, 1291); Schwefelquelle zu Harrogate, Thorpe (*Phil. Mag.* [5] **2**, 50; *J. B.* **1876**, 1305); St. Leonquelle in Ostkanada, Chandler u. Cajrus (*Am. Chemist* **6**, 241; *J. B.* **1876**, 1309); jodhaltige Salzsole von Darkau (Österr. Schlesien), E. Ludwig (*Min. Mitt.* **1876**, 119; *J. B.* **1877**, 1385); Casteggio, Italien, A. u. G. de Negri (*Gazz. chim. ital.* **8**, 120; *J. B.* **1878**, 1311); Adelheidquelle in Heilbrunn, Oberbayern, Pettenkofer (*J. B.* **1851**, 653), Egger (*J. B.* **1881**, 1443); Sauerquelle von Apatovac, Kroatien, E. Ludwig (*Min. Petr. Mitt.* [2] **4**, 519; *J. B.* **1880**, 1528; **1881**, 1447); Oberbrunnen zu Salzbrunn, Schlesien, R. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, 310; *J. B.* **1882**, 1628); kaukasische Mineralwässer, J. Barzilowski (*Ber.* **17**, 183; *J. B.* **1884**, 2037); Thermen zu Warmbrunn, Schlesien, Th. Poleck (*J. B.* **1885**, 2316); Mineralwasser von Psekoup im Gebiete des Kuban-Kosakenheeres, A. Stackmann (*Russ. Zeitschr. Pharm.* **24**, 129, 145, 161, 209, 225, 273, 289, 321, 337; *J. B.* **1885**, 2319); Kamschatka, C. Schmidt (*J. B.* **1885**, 2320); Jodquelle bei Bochnia, Galizien, Bukowski (*Verh. geol. Reichsanstalt* **1886**, 391; *J. B.* **1886**, 2322); Quelle Woodball Spa bei Lincoln, J. A. Wanklyn (*Chem. N.* **54**, 300; *J. B.* **1886**, 2322); kleine Schützenhoferquelle in Wiesbaden, R. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 465; *J. B.* **1888**, 2668); Quellwasser von Shotley Bridge, H. Peile (*J. Chem. Soc. Ind.* **7**, 14; *J. B.* **1888**, 2668); Ottilienquelle in Suhl, Thüringen, E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **27**, 645; *J. B.* **1889**, 2631); Mineralquellen Bosniens, E. Ludwig (*C.-B.* **1889** b, 264; *J. B.* **1889**, 2633); Schwefelwasser von Tabiano, D. Vitali (*C.-B.* **1890** a, 1075; *J. B.* **1890**, 2661); Stahlquelle von Westerland auf Sylt, Hübener (*Chem. Ztg.* **14**, 1410; *J. B.* **1890**, 2664); Thermalquelle von Schafani, E. Paternò (*Gazz. chim. ital.* **21** b, 40; *J. B.* **1891**, 2619); Julianenbrunnen und Georgenbrunnen im fürstl. Bade Eilsen, R. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 287; *J. B.* **1892**, 2684); Kaiser-Friedrichsquelle in Offenbach, C. Rüger (*Chem. Ztg.* **16**, 1124, *J. B.* **1892**, 2685); Sauerquellen in St. Moritz, E. Bosshard (*J. B.* **1892**, 2689); Quelle zu Roy (Österr. Schlesien), Gläser u. Kalmann (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 447); Zablacz (österr. Schlesien), E. Ludwig (*Wien. klin. Wchschr.* **8**, 159; *J. B.* **1895**, 510); Wels (Ober-Österreich), E. Ludwig (*Wien. klin. Wchschr.* **10**, (1897) 56); Seeg bei Füssen (Bayern), Lipp (*Ber.* **30**, (1897) 309); Eugenienquelle von Royat, Duboin (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1469); Kgl. Salinen und Bäder von Salsomaggiore, R. Nasini u. Anderlini (*Gazz. chim. ital.* **30** I, 305; *C.-B.* **1900** I, 1239); Kiedricher Sprudel, H. Fresenius (*Wiesbaden* **1900**; *C.-B.* **1900** II, 820); Jodquelle bei Tölz, Rothpletz (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1901**, 127; *C.-B.* **1901** II, 833); Stauffenbrunnen zu Göppingen, H. Fresenius (*C.-B.* **1903** II, 1347); Salzjodwasser von Castel St. Pietro dell'Emilia, Garelli u. Gormi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 233; *C.-B.* **1904** I,

1423); alkalisch-muriatischer Säuerling der Vitaquelle zu Sulz bei Güssing in Ungarn, E. LUDWIG, PANZER u. ZDAREK (*Wien. klin. Wchschr.* **19**, 474; *C.-B.* **1906** I, 1903). S. auch LECCO (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 318); MONTANARI (*L'Orosi* **24**, 223; *C.-B.* **1901** II, 951); A. SCHERFEL (*Ung. naturw. Ber.* **1**, 195; *J. B.* **1886**, 2320).

Das Meerwasser enthält so wenig J, daß TENNANT, H. DAVY, GAULTIER, FYFE und SARPHATI dasselbe nicht nachzuweisen vermochten, was jedoch BALARD mit dem Wasser des Mittelländischen Meeres gelang, und PFAFF mit dem der Ostsee, welches jedoch sehr arm an Jod ist. — Nach J. KOETTSDORFER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 305) ist in 50 l des Adriatischen Meeres 1 mg Jod enthalten. Auch im Seesalz der Salinen findet sich J, nicht aber im Steinsalz (vgl. oben). — Das Meerwasser enthält an der Oberfläche und in gewissen Tiefen kein Jodid, dagegen enthält es J in organischer und organisierter Verb. 1 l enthält 2.4 mg J, davon 0.52 mg in Algen usw., den Rest als organische Verbb., welche von absterbenden Algen usw. herrühren. Auch im W. der Seine und Marne ist J nachweisbar. Das W. des Mittelmeeres erscheint etwas jodärmer als das des Ozeans. In den größten Tiefen findet sich das J in anorganischer Bindung vor. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1069, **129**, (1899) 9). S. auch PANAOTOVIC (*Buletinul societăţu de sciente* **11**, 390; *C.-B.* **1902** II, 1342).

Nach E. MARCHAND (vgl. unter b)) enthalten das Trinkwasser von Fécamp, ferner Regen- und Schneewasser Jod; er nahm an, daß alles natürlich vorkommende W. Jod enthalte. — Im Regenwasser von Paris, gesammelt in den einzelnen Monaten von Juli 1851 bis Juni 1852, fand BARRAL nur einmal im Juni eine Spur Jod. In W. aus dem Züricher See und im Quellwasser bei Zürich konnte LOHMEYER keine Spur J nachweisen. — CHATIN (vgl. unter b)) fand J in vielen Gesteinsarten, im Trinkwasser (jedoch wenig oder keines im Trinkwasser der Gegenden, in welchen Kropf und Cretinismus häufig vorkommen), mehr noch im fließenden W., mit Ausnahme der Flüsse, die durch Gletscher gespeist werden, im Regen, Schnee und Tau, endlich in der Luft, und zwar mehr in den von den Alpen entfernteren Gegenden als in der Nachbarschaft der Alpen; in den Alpenländern selbst fand er Luft und Wasser sehr arm an Jod. Ähnliche Resultate erhielten BUSSY (*Compt. rend.* **30**, 537; *J. B.* **1850**, 267) und VAN ANKUM (*J. prakt. Chem.* **58**, 257; *J. B.* **1854**, 309). Dagegen fanden kein J in der Luft oder in atmosphärischen Niederschlägen: MACADAM (*Edinb. Phil. J.* **53**, 315; *J. B.* **1852**, 343; *Chem. Soc. Quart. J.* **6**, 166; *J. B.* **1853**, 329); LOHMEYER (*Gött. Ges. d. Wiss. Nachr.* **1853**, 131; *J. B.* **1853**, 329); CASASECA (*Compt. rend.* **37**, 348; *J. B.* **1853**, 329); MARTIN (*Compt. rend.* **37**, 487; *J. B.* **1853**, 708); A. VOGEL d. J. (*N. Repert. Pharm.* **5**, 3; *J. B.* **1856**, 308); KLETZINSKY (*Hellers Archiv* **12**, 384, *J. B.* **1856**, 307); CLOEZ (*Instit.* **1857**, 192; *J. B.* **1857**, 133); LUCA (*J. Pharm.* [3] **32**, 414; **33**, 32; *Compt. rend.* **47**, 644; **49**, 170; **51**, 177; *J. B.* **1857**, 133; **1858**, 97; **1859**, 95; **1860**, 93); MÈNE (*Compt. rend.* **49**, 250, 502; *J. B.* **1859**, 95); NADLER (*J. prakt. Chem.* **99**, 183; *J. B.* **1866**, 137). — Nach A. GAUTIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 643) enthält die Luft in Paris weniger als $^1/_{500}$ mg freies J oder als jodhaltiges Gas in etwa 4000 l Luft. In dieser Form findet man das J auch nicht in Wald-, Berg- oder Seeluft. Dagegen findet es sich in der Luft in wasserunlöslicher Form. 100 l Luft enthalten in Paris 0.0013 mg, an der See 0.0167 mg J. Das J der Luft ist wahrscheinlich maritimen Ursprungs. S. auch GARRIGOU (*Compt. rend.* **128**, (1899) 884). — Auch in Lavagasen ist stets Jod nachweisbar. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, (1899) 66). — S. auch MATTEUCCI (*Rendic. Accad. Napoli* [3a] **3**, 151; *C.-B.* **1899** II, 491) über das Vorkommen von J unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895.

b) *Im pflanzlichen und tierischen Organismus.* — Die im Meer lebenden Pflanzen und Tiere assimilieren das J in größerer Menge in Form von KJ, NaJ, CaJ_2 oder MgJ_2, welches sich unvollständiger vor, vollständiger nach dem Einäschern durch W. ausziehen läßt. — Seepflanzen und Strandpflanzen, in welchen J gefunden worden ist (die eingeklammerten Zahlen geben die Menge des Jods in 100 T. der trockenen Pflanze nach SARPHATI an): *Fucus Filum* (0.0894), *digitatus* (0.135), *saccharinus* (0.23), *nodosus* (enthält wenig Jod), *vesiculosus* (0.001), *saccatus* (0.124), *Lorcus* (enthält sehr wenig Jod), *siliquosus* (0.142); auch enthalten nach H. DAVY, GAULTIER u. FYFE Jod: *Fucus cartilagineus, membranaceus, rubens und palmatus.* — *Fucus laminaria*, PRICE (*J. B.* **1851**, 620). *Fucus serratus*, E. MARCHAND (*J. B.* **1866**, 703). — *Sphaerococcus* (*Ceramium*) *Helmintochortos*, STRAUB, HAPP, GAULTIER und *Sphaerococcus crispus* SARPHATI. — *Ulva Linza, pavonia, umbilicalis* (0.059), H. DAVY, SARPHATI, und *Lactuca* (0.055), SARPHATI. — *Zostera marina* (0.0005), BALARD, SARPHATI. — *Lichen confinis, Statice ameria* und *Grimmia maritima*, auf Felsen wachsend, zu welchen die Winde bisweilen Meerwasser führen (eben daselbst wachsende *Ramelina ascopulorum* zeigt sich frei von Jod). DICKIE. (Kein Jod enthalten, in der Nähe des Meeres wachsend, *Salsola Kali*, FYFE, SARPHATI, DICKIE, *Plantago maritima*, FYVE, SARPHATI, und *Nicotiana Tabacum.* SARPHATI). Die *Pilae marinae* enthalten Jod. MEYER. *Armeria maritima*, wenn sie nahe am Meere gewachsen war. VÖLCKER. — Über den Jodgehalt in *Fucus Vesiculosus* und *Chondrus Crispus* s. auch VAN ITALLIE (*Arch. Pharm.* [3] **27**, 1132; *J. B.* **1889**, 2115). Einige tropische und sub-

tropische Spongien enthielten bis zu 14% Jod. HUNDESHAGEN (*Z. angew. Chem.* **8**, (1895) 473). — Über den Jodgehalt der Algen s. ALLARY (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, 11; *J. B.* **1881**, 1257); A. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, (1899) 189); STANFORD (*Dingl.* **226**, (1877) 85). Der Jodgehalt schwankt bei Sargassum von 0.017 im Oktober bis zu 0.1275 im April und bei Cystoseira von 0.0085 im August bis zu 0.04554 im April. — Der Aschen- und Jodgehalt schwankt mit den verschiedenen Entwicklungsstadien der Algen und weist ein Maximum im Frühling und ein Minimum im Herbst auf. J findet sich in größeren Mengen in den braunen als in den grünen Algen. Der Höchstgehalt des J fällt zusammen mit dem Beginn der Reife. Beim Verbleiben im Meer vermindert sich der Jodgehalt. (Vgl. S. 311, unter IX. Physiologisches Verhalten.) F. SCURTI (*Gazz. chim. ital.* **36** II, 619; *C.-B.* **1907** I, 281). — Die Asche der *Fucus*-Arten, *Ulva*-Arten und anderer Seegewächse, wie der *Varec* der Bretagne und der *Kelp* von Schottland ist reich an Jod, COURTOIS, FYFE; die Asche der *Salsola*-Arten und anderer Strandgewächse, wie die spanische *Barilla* und die römische und sicilianische *Soda*, enthalten sehr wenig oder kein Jod. H. DAVY, FYFE.

Jod enthaltende Seetiere: Badeschwamm, GAULTHIER, FYVE, STRAUB, GÖBEL, STRATINGH; Pferdeschwamm, STRATINGH; *Lapis spongiarum*, HAPP, *Spongia oculata*, SARPHATI; *Gorgonia*-Arten. BALARD, z. B. *Gorgonia Flabellum*, SARPHATI; *Flustra foliacea*, *Sertularia*- und *Tubularia*-Arten, (wenig J enthaltend), SARPHATI: mehrere Arten von *Rhizostoma* u. *Cyana* (viel J enthaltend), SARPHATI: *Asterias rubens*, *Crognon vulgare*, *Mytilus edulis* (etwas J. viel mehr Br enthaltend), SARPHATI. Austern, *Doris*- und *Venus*-Arten, BALARD; *Pleuronectes Flesus* (etwas J, viel mehr Br enthaltend). SARPHATI — Der *Lebertran* aus den Lebern von Gadusarten enthält Jod, HOPFER DE L'ORME, HAUSMANN, BRANDES, WACKENRODER, GRÄGER MARCHAND, L. GMELIN; 100 T. hellbrauner Tran enthalten nach GRÄGER 0.0846, nach WACKENRODER 0.162 bis 0.324 Jod. — Auch im Öle aus der Leber von *Raja clavata* und *Batis* findet sich Jod. GIRARDIN. Gesalzene schottische Heringe enthalten eine Spur. JONAS. Meer- und Süßwasser-Krebse (auch Froschschenkel) enthalten Jod. RIEGER (*J. B.* **1853**, 329). (Kein J ließ sich entdecken in den Korallen, FYFE, STRATINGH; in den Eiern von *Buccinum undatum*, SARPHATI, und im Fischleim, STRATINGH).

Entfernt vom Meere lebende J enthaltende Pflanzen und Tiere: Eine *Salsola*-Art (*los Romeritos*) in den schwimmenden Gärten auf den Süßwasserseen bei der Stadt Mexiko wachsend; eine *Agave*-Art, in den Ebenen und auf den Bergen bei Mexiko wachsend. YNIESTRA. — Der Torf aus der Gegend von Hofwyl, STRAUB; von Gifhorn. KLOBOCH (*J. B.* **1853**, 329). — Der gelbe Saft, welchen *Julus foetidissimus* bei der Berührung von sich gibt und welcher Stärkemehl bläut. HOLL *Jungermannia albicans*, VON DER MARCK, *J. pinquis*. PERSONNE. — *Nasturtium officinale*, MÜLLER, CHATIN, BUSSY (N. off. aus dem Züricher See enthielt kein Jod. NADLER). — Runkelrüben von Waghäusel und die daraus bereitete Pottasche, LAMY, FEHLING (*J. B.* **1850**, 268), dagegen nicht die einer Fabrik bei Valenciennes. LAMY. — Oscillarien aus den Termen von Dax. MEYRAC. — *Mysotis palustris*, *Mentha sativa*, *Menyanthes trifoliata*, *Equisetum limosum*, *Ranunculus aquatica*, *Potamogeton densus*, *Chara vulgaris*, *Iris pseudacorus*, *Phragmites communis*; Pottasche und das daraus bereitete gereinigte K_2CO_3 und $KHCO_3$ sowie Holzkohlenasche enthalten ebenfalls Jod. MACADAM.

Über das normale Vorkommeu von J im Tierkörper s. E. BAUMANN (*Z. physiol. Chem.* **21**, 319; *J. B.* **1895**, 511). Über den Jodgehalt der Schilddrüsen von Menschen und Tieren s. BAUMANN u. ROOS (*Z. physiol. Chem.* **21**, 481; *J. B.* **1896**, 2024). Im jugendlichen Alter ist der Jodgehalt absolut und relativ geringer als bei Erwachsenen. Im Greisenalter geht der Jodgehalt bis auf ein Minimum zurück. BAUMANN (*Z. physiol. Chem.* **22**, 1; *J. B.* **1896**, 357, 2025). Nach J. JUSTUS (*Virchows Arch.* **170**, 501; **176**, 1; *C.-B.* **1903** I, 405; **1904** I, 1281) ist J enthalten in der Schilddrüse, den Lymphdrüsen, den Nieren, der Milz, den Hoden, den Nebennieren, ferner in den Knospen von Fraxinus excelsior.

Jodgehalt in 1/100 mg pro 100 g Organ nach JUSTUS:

Organe vom Kalb.		Organe vom Menschen.			
Schilddrüse	105.3	Schilddrüse	976.0	Lymphdrüse	60.0
Hornsubstanz der Nägel	100.0	Leber	121.4	Milz	56.0
Thymus	46.8	Niere	105.3	Testikel	50.0
Haut (mit Haaren)	42.9	Magen	98.9	Pankreas	43.1
Testikel	39.8	Haut	87.9	Uterus (virginal)	41.3
Lymphdrüse	33.3	Haar (Haupt-)	84.4	Lunge	32.0
Leber	22.0	Nagel	80.0	Sehnen	20.0
Mamma	22.0	Prostata	68.9	Dünndarm	11.9
Milz	15.0	Nebenniere	63.6	Fettgewebe	Spuren
Lunge	15.0				
Niere	10.0				
Gehirn	6.4				
Knochenmark (weiß)	0.0				

Auffallend ist der hohe Jodgehalt der Hornsubstanz; obgleich die Schilddrüse das bei weitem jodreichste Organ ist, glaubt JUSTUS an eine Sonderstellung derselben nicht. — Die Ausscheidung des J im Organismus erfolgt nicht nur durch die Haare, sondern auch durch das Menstrualblut. Während der Schwangerschaft wird es zurückgehalten und der Frucht zugeführt. Das Blut enthält sonst nur minimale Mengen von Jod. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **131**, (1900) 361). Im Blute und in den meisten Organen des Organismus finden sich nur sehr kleine Mengen J gegenüber der in der Schilddrüse enthaltenen Menge. Die Ausscheidung erfolgt auch durch die Haut. BOURCET (*Compt. rend.* **131**, (1900) 392); **132**, (1901) 1346). S. auch STASSANO u. BOURCET (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1587); HOWALD (*Z. physiol Chem.* **23**, (1897) 209); H. ERDMANN (*Z. Naturw.* **69**, (1896) 47); BARELL (*Pharm. Ztg.* **42**, (1897) 130). — Über das Vorkommen von J in den Haaren nach der Aufnahme von KJ durch den Organismus s. auch E. DRECHSEL (*C.-B. f. Physiol.* **9**, 704; *J. B.* **1897**, 494); HOWALD (*Z. physiol. Chem.* **23**, 209; *J. B.* **1897**, 2829).

E. MARCHAND (*J. Pharm.* [3] **17**, 356; **33**, 272, 401; *Compt. rend.* **34**, 55; *Instit.* **1852**, 116; *J. B.* **1850**, 267; **1852**, 751, 752; **1858**, 97) fand in Süßwasserpflanzen und in den meisten Holzarten Jod. — Über das Vorkommen von J in Süßwasserpflanzen s. auch H. ZENGER (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 137; *J. B.* **1876**, 187); BOURCET (*Compt. rend.* **129**, (1899) 768). — CHATIN (*J. Pharm.* [3] **17**. 418; [4] 4, 287; *Compt. rend.* **32**, 669; **34**, 519, 529, 584; **34**, 14, 51, 409; **35**, 46, 107, 505; **37**, 487, 723, 958; **38**, 83; **39**, 1083; *Instit.* **1853**, 290; **1858**, 78; *J. B.* **1850**, 267; **1851**, 319; **1852**, 342, 752, 753; **1853**, 330; **1854**, 309; **1858**, 97; **1866**, 703) fand J in den Süßwasserpflanzen, in geringerer Menge auch in Landpflanzen (daher auch in der Pottasche), in den vegetabilischen Nahrungsmitteln, im Wein und Obstwein, in Süßwassertieren und in Landtieren, besonders in Milch und in Eiern, in vielen Gesteins- und Erdarten, in Torf und Steinkohlen. LOHMEYER konnte in Eiern und Milch, NADLER in diesen (mit einmaliger Ausnahme bei Eiern) und in Wasserpflanzen aus dem Züricher See, im Brot aus Spelz, im Ziegenharn, CASASECA in Landpflanzen der Gegend von Havanna keine Spur von J entdecken.

3. *Als Jodate (und Perjodate).* — Die Phosphate von Quercy enthalten J in namhafter Menge, wahrscheinlich als Jodsäure. H. LASNE (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 313; *J. B.* **1889**, 2362). — Im Natronsalpeter von Chile ist das J größtenteils als $NaJO_3$ enthalten. FAURÉ (*Chem. Gaz.* **1855**, 189; *J. B.* **1855**, 316); BARRUEL, JACQUELAIN; im Salpeter als KJO_3 und manchmal als $NaJO_4$. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 60; *J. B.* **1874**, 1278). — In den chilenischen Salpeterlagern findet sich Lautarite $Ca(JO_3)_2$ und ein Doppelsalz $Ca(JO_3)_2,8CaCrO_4$. Vgl. SCHLÖTTER (*Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod, Halle a. S.* **1907**, S. 38). — Nach SONSTADT (*Chem. N.* **25**, (1872) 196, 231, 241) enthält das Seewasser Jodate, und zwar namentlich $CaJO_3$; 250000 T. Seewasser enthalten 1 T. $CaJO_3$.

III. Bildung und Darstellung. 1. *Allgemeines.* — Als Ausgangsmaterial für die Jodgewinnung kommen in Betracht 1. die jodhaltigen Seepflanzen bzw. der daraus gewonnene Kelp oder Varec, 2. die Mutterlauge von Chilisalpeter. Für die Jodproduktion kommt jetzt hauptsächlich Chile in Betracht, außerdem noch Schottland und Irland, Frankreich und Norwegen. In Südamerika stellt man Jod in der Provinz Tarapaca in Peru und in Antofagasta im Staate Bolivia her. Von den Kelp verarbeitenden Ländern ist Schottland das wichtigste; Hauptsitz der Jodfabrikation in Schottland ist Glasgow mit 12 Fabriken. Die Jodproduzenten sind in einem Syndikat vereinigt. Der Jodverbrauch in Europa betrug 1902 6790 span. Zentner. Die japanische Jodproduktion hat derzeit nur lokale Bedeutung. Da nach wiederholten sachverständigen Schätzungen die südamerikanischen Salpeterlager in einigen Jahrzehnten erschöpft sein dürften, so würde die Jodgewinnung aus Seepflanzen in diesem Falle erhöhte Bedeutung erlangen. Vgl. SCHLÖTTER (a. a. O.)

2. *Aus jodhaltigen Seepflanzen* (besonders *Fucus und Ulva*-Arten). — Die während der Wintermonate angeschwemmten Pflanzen wurden früher in Haufen geworfen und erst in den Monaten Juni und Juli auf der Außenseite hühnerkorbartiger Drahtgestelle zum Trocknen ausgebreitet und verkohlt. Aus der durch systematisches Auslaugen der Kohle und Asche erhaltenen Salslösung gewann man durch Abdampfen in durch Hochdruckdampf geheizten Pfannen und Abkühlen die kristallisierbaren Kalium- und Natriumsalze, schied aus der Mutterlauge durch Zusatz von HNO_2-haltiger H_2SO_4 das Jod aus, behandelte die Fl. in verschlossenen Rührgefäßen mit (Steinkohlenteer-)Benzin, welches das Jod auflöste, und entzog letzteres der Lsg., indem man sie in denselben Gefäßen mit Natronlauge zusammenrührte. Aus der so erhaltenen Lsg. von NaJ und $NaJO_3$ wurde das J durch Zusatz von HCl gewonnen. MORIDE (*Compt. rend.* **62**, 1002; *J. B.* **1866**, 845; *Rapp. du Jury*

internat., Paris **1868**, 7, 127). — Das von STANFORD (*Pharm. J. Trans.* [2] **3**, 495; *J. B.* **1862**, 661) vorgeschlagene Verfahren, die Tange in Gasretorten zu verkohlen, hat sich nach MORIDE als technisch unausführbar erwiesen. Vgl. auch STANFORD (*Bull. soc. chim.* [2] **15**, 300; *J. B.* **1871**, 1009). — Während der Zeit zwischen Anschwemmung und Einäscherung der Pflanzen (vgl. oben) witterte unter dem Einfluß von Regen und Nebel der größte Teil der Salze (darunter auch Alkalijodide) aus. Der auf diese Weise erlittene Jodverlust belief sich unter Umständen bis zu 90%. Dazu kamen noch die Verluste bei der Einäscherung der Tange. SCHLÖTTER (a. a. O. S. 41).

Zwecks Beseitigung dieser Verlustquellen wurden verschiedene Vorschläge gemacht: Nach KEMP (*Chem. Gaz.* **1850**, 250; *J. B.* **1850**, 270) soll man die Pflanzen zunächst mit W. gären lassen und aus der erhaltenen Fl. das J mittels basischem Bleiacetat und Stärkemehl ausfällen. Nach PARAF u. WANKLYN (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 89; *J. B.* **1867**, 901) soll man die Tange mit einer Mischung von 3 T. NaOH und 1 T. KOH auf von unten erhitzten Bleiplatten einäschern und aus der erhaltenen Salzmasse neben Oxalsäure und Essigsäure J und Br gewinnen. — Um den bei der Verschlackung der Varec eintretenden Jodverlust zu vermeiden, soll man den frischen Seetang mit dünner Kalkmilch auslaugen und zwar mit Anwendung des Gegenstromprinzips. Der Abdampfrückstand dieser Lauge enthält 5 bis 6% Jodid, während die durch Verbrennen gewonnene Asche höchstens 1% enthält. HERLAND (*Dingl.* **222**, (1867) 400). — Nach WETZIG (*Dingl.* **234**, (1879) 216) sollen die Algen nach vorangegangener Gärung und Fäulnis im Schachtofen eingeäschert und das J mittels $KClO_3$ ausgeschieden werden. — Nach PELLIEUX u. MAZÉ-LAUNAY (vgl. SCHLÖTTER (a. a. O.)) läßt man die frischen Pflanzen während 4 bis 5 Tagen möglichst gut abtropfen, hierauf gären und faulen, wobei der gebildete H_2S auf die organischen Jodverbindungen unter B. von HJ einwirkt, dieser wieder mit den vorhandenen Alkalisulfiden feuerbeständige Alkalijodide bildet. Auch hier erfolgt dann die Einäscherung im Schachtofen. S. auch das Verfahren von THIERCELIN (*Chem. Ind.* **3**, (1880) 199), welches bei Durchführung der Gärung eine Anreicherung der löslichen Salze und die Gewinnung des gebildeten Alkohols anstrebt. — Nach dem Verfahren von DUBREIL (*D. R.-P.* 6896, vgl. SCHLÖTTER (a. a. O.)) werden die Tange durch Zerfaserungs- und Schleifmaschinen zerkleinert, der Brei in Behältern gesammelt, zwecks Klärung 4% Kalkmilch zugesetzt und in hydraulischen Pressen der Saft gewonnen, der nun auf J verarbeitet wird. — Über die Extraktion von J aus Algen s. auch *J. Pharm. Chim.* [6] **8**, 72; *J. B.* **1898**, 381 und SOCIÉTÉ FRANÇAISE LA NORGINE (*Franz. P.* 361499 (1905); *Chem. Ztg. Repert.* **30**, (1906) 281, 392)

Bei der Verarbeitung von Kelp oder Varec (der durch Einäscherung getrockneter Tange gewonnenen geschmolzenen Asche) kann man auch nach einer der folgenden Methoden das darin enthaltene Jod gewinnen: α) Man versetzt sie mit überschüssiger H_2SO_4, wodurch die darin enthaltenen Polysulfide und Thiosulfate unter Entw. von H_2S, SO_2 und Ausscheidung von S zersetzt werden, schöpft den als Schaum obenauf schwimmenden S ab und destilliert die nach ein- bis zweitägigem Stehen vom ausgeschiedenen Glaubersalz abgegossene Fl. unter Zusatz von Braunstein bei nicht mehr als 100°, da in höherer Temp. sich Chlorjod bilden würde: $2NaJ + 3H_2SO_4 + MnO_2 = J_2 + 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$. WOLLASTON. WHITELAW. KRIEG (*Dingl.* **154**, (1859) 374). — Nach der Arbeitsweise in Glasgow wird die durch systematische Auslaugung erhaltene Lauge in offenen Siedepfannen eingedampft, die sich dabei abscheidende Salzmasse (Na_2SO_4, K_2SO_4, NaCl) ausgekrückt, die heiße Lauge stehen gelassen, wobei sich KCl abscheidet. Die Mutterlauge wird wiederholt zum Auskochen von Kelp verwendet und wird schließlich, wie oben angegeben, mit konz. H_2SO_4 zersetzt und das J mit Braunstein und H_2SO_4 abgeschieden. Vgl. SCHLÖTTER (a. a. O.).

β) Man leitet in die mit H_2SO_4 angesäuerte Mutterlauge Cl, bis durch weiteren Zusatz desselben kein J mehr ausgeschieden wird. PAYEN. — Oder man dampft die Mutterlauge zur Trockne, mischt den Rückstand mit Braunstein und

glüht sehr gelinde, bis die Gesamtmenge des Na_2S und $Na_2S_2O_3$ in Sulfat verwandelt ist, löst wieder in W. und behandelt dann mit Chlor. BARRUEL. BUSSY.

γ) Man fällt aus der mit W. verdünnten Mutterlauge das J als CuJ, indem man $CuSO_4$ und Eisenfeile (SOUBEIRAN) oder $FeSO_4$ hinzusetzt, oder indem man, nach PERSOZ (*J. Pharm.* [3] **12**, 105; *J. B.* **1847/48**, 380). SO_2 in die verdünnte Fl. einleitet, bis sie danach riecht und dann $NaHSO_3$ und $CuSO_4$ hinzufügt. Aus dem Cuprojodid gewinnt man durch starkes Erhitzen mit H_2SO_4 und Braunstein oder durch Glühen mit Braunstein allein das Jod: $2CuJ + 3MnO_2 = 2CuO + Mn_3O_4 + J_2$. SOUBEIRAN.

δ) Man erhitzt die mit H_2SO_4 angesäuerte Mutterlauge mit Ferrichlorid.

ε) Man versetzt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, sammelt das kristallinisch ausgeschiedene J und gewinnt das noch in der Fl. enthaltene durch Destillation. LUCHS (*Pharm. Vierteljahresschr.* **10**, 536; *J. B.* **1861**, 131).

ζ) Man dampft zur Trockne und erhitzt in einem Sublimierapparate mit H_2SO_4. SOUBEIRAN.

η) Bei jodarmen Mutterlaugen läßt man das durch Zusatz einer Mischung von H_2SO_4 und HNO_3 ausgeschiedene J durch Kohle absorbieren, entzieht es derselben durch Kalilauge oder durch $Fe(OH)_2$, welches in einer wss. Lsg. von $FeSO_4$ suspendiert ist, und verarbeitet die so erhaltenen Lsgg. weiter. BECHI (*J. Pharm.* [3] **20**, 5; *J. B.* **1851**, 320).

3. *Aus der Mutterlauge von Chilisalpeter.* — Diese Art der Jodgewinnung hat die aus Kelp und Varec fast vollständig verdrängt. Vgl. WM. NEWTON (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 469; *C.-B.* **1903** II, 158). (Vgl. auch unter 1).) Die Abscheidung des in den Mutterlaugen als Jodat vorhandenen J kann erfolgen: a) *Mittels SO_2 oder Sulfiten.* — Man fällt das J durch Einleiten von SO_2 unter fortwährendem Umrühren, wäscht es auf einem mit Quarzpulver belegten Sandsteinfilter, trocknet es in porösen Gipsbüchsen und sublimiert. Die neben den Jodaten in der Lsg. enthaltenen Jodide zerlegt man durch Cl, und zwar wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, vor der Behandlung mit SO_2, wenn sie überwiegen, nachher. FAURÉ (*Chem. Gaz.* **1855**, 199; *J. B.* **1855**, 316). — Die Salpetermutterlaugen (bestehend aus etwa 28% $NaNO_3$, 11% NaCl, 3% Na_2SO_4, 3% $MgSO_4$, 22% $NaJO_3$ und 33% H_2O) werden in Chile in hölzernen, mit Pb ausgekleideten Bottichen mit einer Lsg. von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 (im Verhältnis von 1 : 2) vermischt. Dabei erfolgen die Rk.: $2NaJO_3 + 3Na_2SO_3 + 2NaHSO_3 = 5Na_2SO_4 + J_2 + H_2O$. Das gewaschene J wird in einer Filterpresse teilweise von W. befreit und dann in Formen von 20 cm Durchmesser gepreßt. Das Rohjod enthält 65 bis 70% J, der Rest besteht aus SiO_2, $CaSO_4$ und Wasser. SCHLÖTTER (a. a. O. S. 40). — Die Mutterlaugen des Peruanischen Salpeters werden entweder ohne vorhergehende Konzentration mit Na_2SO_3 versetzt oder es werden die Laugen mit Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ versetzt bis zur B. von HJ und mit Kupferlösung ausgefällt. G. LANGBEIN (*Dingl.* **231**, (1879) 375). — Nach NEWTON (a. a. O.) dampft man die Mutterlaugen des rohen und des gereinigten Natronsalpeters ein, vermischt 85 T. des zurückbleibenden Salzgemisches mit 15 T. Kohlenpulver, durchfeuchtet die Masse und erhitzt sie, bis sie abbrennt. Das hinterbleibende „Natronsalz“ wird in W. gelöst, die konz. Lsg. mit SO_2 gesättigt, dann mit der dreifachen Menge Mutterlauge von rohem Salpeter vermischt. Das gebildete $NaHSO_3$ reagiert nach: $3NaHSO_3 + NaJO_3 = 3NaHSO_4 + HJ$; der gebildete HJ setzt sich mit HJO_3 unter Jodabscheidung um. Das abgesetzte Jod wird abgepreßt und aus eisernen Retorten in Thonröhren sublimiert. Dabei treten manchmal Explosionen auf (durch Jodstickstoff?). Das Jod kommt mit einem Reingehalte von etwa 99.8% in den Handel. NEWTON. S. auch BUCHAMAN (*Berg. u. Hüttenm. Ztg.* **53**, (1894) 237).

b) *Mittels salpetriger Säure.* — Man leitet in die Mutterlauge salpetrige Säure (erhalten durch Glühen von 1 T. Kohle mit 5 T. Chilisalpeter) und setzt dann etwas Soda hinzu. Man erhält so einen leicht zu trocknenden Niederschlag mit 80% J, während durch SO_2 das J in einem zum Trocknen ungeeigneten Zustande ausgeschieden wird. Thiercelin (*Ber.* 2, (1869) 79).

c) *Mittels CaS.* — Man reduziert das aus den Mutterlaugen erhaltene $NaJO_3$ mit CaS und fällt nun das gebildete NaJ mit $CuSO_4$ und Na_2SO_3. Loire u. Weissflog (*Dingl.* **253**, (1884) 48).

4. *Elektrolytische Darstellung.* — Vgl. Schlötter (a. a. O. S. 44 ff.). — Da die für die Jodgewinnung verwendeten Laugen neben Alkalijodiden Chloride enthalten, kommt als wesentliches Moment bei der elektrolytischen Abscheidung von J der Umstand in Betracht, das der Zersetzungswert der Jodide um etwa 0.9 Volt tiefer liegt als der der Chloride. Ferner verhindert das niedrige Abscheidungspotential des J die Mitentladung von O, so daß dadurch die B. von Jodaten zum großen Teile vermieden wird. Die erste Beobachtung der elektrolytischen Abscheidung von J stammt von Steinberg. Vgl. Schlötter (a. a. O.).

Nach dem Verfahren von Parker u. Robinson (*Engl. P.* 11479 (1888); *J. B.* **1890**, 2676) wird die mit H_2SO_4 angesäuerte Jodidlösung in ein Elektrolysiergefäß gebracht, welche durch ein Diaphragma in zwei Abteilungen geteilt ist. Als Anode nimmt man Kohle oder Platin, als Kathode Eisen. Die Elektroden werden mit den beiden Polen einer Dynamomaschine verbunden, welche pro 1 dm^2 Anodenoberfläche 2 Amp. liefert. Die Jodidlösung wird Anodenflüssigkeit, während eine ätzalkalische Lsg. auf die Kathodenseite kommt. Durch die Ggw. der freien Säure (die sich bei Zusatz von Sulfat während der Elektrolyse bildet) wird die elektrolytische Oxydation von Jodid zu Jodat verhindert. Das an der Anode abgeschiedene J wird entfernt, abgeseiht, mit k. W. gewaschen und hierauf in einem Strom w. Luft getrocknet. Vgl. Schlötter (a. a. O.). — Bei dem vorgeschlagenen Verfahren von Engelhardt, vgl. Schlötter (a. a. O. S. 46), soll neben Jod als wertvolles Nebenprodukt $KClO_3$ gewonnen werden. Man elektrolysiert in der Wärme, scheidet zunächst das J vollständig ab und arbeitet dann auf Chlorat weiter. — Über die elektrolytische Gewinnung von J s. auch Luckow (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 1); Gladstone u. Tribe (*J. Chem. Soc.* **1888**, 334); ferner die für die elektrolytische Bromgewinnung (vgl. dort S. 222) vorgeschlagenen Verfahren von Höpfner, Nahnsen und Rinck (*D. R.-P.* 182298 (1906); *C.-B.* **1907** I, 1559).

5. *Sonstige Darstellungsverfahren und Bildungsweisen.* — Ein Verfahren zur Darstellung von J aus Phosphoriten bei der Superphosphatfabrikation beschreibt Thibault (*Dingl.* **212**, (1874) 339). S. auch Thiercelin (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, (1874) 435). — Verfahren und Apparat zur Gewinnung von J aus Hochofengasen: P. Gredt (*D. R.-P.* 83070; *J. B.* **1895**, 512) — Verfahren für kontinuierlichen Betrieb zur Gewinnung von Jod: R. Müller u. H. Böckel (*Dingl.* **235**, (1880) 53). — Über die Abscheidung von J aus natürlichen Wässern s. Campani (*L'Orosi* **15**, 263; *J. B.* **1892**, 536). Die Abscheidung erfolgt durch Einwirkung von Cl, NaOCl oder HNO_3 bei Gegenwart von Stärke und Zers. der Jodstärke durch SO_2. — Über die Abscheidung von J aus HJ und Jodiden s. auch dort, S. 327. — Über die Gewinnung des Jods aus *Rückständen* s. K. Dieterich (*Pharm. C.-H.* **1896**, 24; *J. B.* **1896**, 357); Chattaway u. Orton (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, 560; *J. B.* **1899**, 410); Beilstein (*Z. Chem.* **1870**, 528); Henry (*Ber.* 2, (1869) 599); Gladstone u. Tribe (*J. Chem. Soc.* **43**, 345; *J. B.* **1883**, 1594); Olig u. Tillmans (*Z. f. Unters. Nahr. Genußm.* **11**, 95; *C.-B.* **1906** I, 783); Gorgeu (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1164).

6. *Reinigung.* — Das Rohjod des Handels enthält wechselnde Mengen von J (75 bis 90%) (vgl. dagegen oben Newton). Cl als Chlorjod, ferner Jodcyan, Wasser und verschiedene Salze. Zur Reinigung wurden zahlreiche Vor-

schläge gemacht: a) Das J wird mit wenig W. gewaschen, durch Pressen zwischen Papier getrocknet und nochmals sublimiert. Das käufliche J wird durch Auflösen in A., Filtrieren und Fällen mit W. vollends gereinigt. Serullas.

b) Man behandelt KJ-Lsg. mit Cl, bis das zuerst gefällte J sich wieder aufgelöst hat, setzt einen Überschuß von KJ-Lsg. hinzu, wäscht das ausgefällte J und trocknet es. Miller (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 400).

c) Nach Stas (*Ges. d. chem. Proport. etc.*, übersetzt von Aronstein, *Leipzig* **1867**, 137; *J. B.* **1867**, 159) erhält man nur nach folgenden beiden Methoden das Jod völlig frei von Cl und Br: α) Durch Fällung aus einer Lsg. von J in konz. wss. KJ mittels Wasserzusatz. Man sättigt eine Lsg. von 1 T. KJ in 1 T. W. mit käuflichem J (nahezu 4 T.), versetzt mit W. bis zur Entstehung eines bleibenden Nd., dekantiert und fügt $^3/_4$ der Wassermenge hinzu, die zur Fällung der ganzen durch Wasserzusatz ausscheidbaren Jodmenge erforderlich sein würde. Man wäscht das ausgeschiedene J vollständig mit W. durch Dekantation aus, destilliert es mit Wasserdampf über, läßt abtropfen, trocknet es unter einer Glasglocke über mehrfach erneuertem Calciumnitrat (sämtliche anderen trocknenden Substanzen bewirken Verunreinigung des J) und destilliert es zur vollständigen Entfernung des W. und HJ zweimal über gepulverten reinen Ätzbaryt, von dem man jedesmal $^1/_{20}$ vom Gewicht des J hinzumischt. — β) Durch Zers. von Jodstickstoff. Man verteilt in einem geräumigen Kolben frisch bereiteten, zuerst mit starkem wss. NH_3 bis zur Entfernung des NH_4J, dann nach dem Abtropfen mit wenig W. gewaschenen Jodstickstoff in seinem zehnfachen Gewicht W., erhitzt auf 60 bis 65° (über 65° geht die Zers. zu stürmisch vor sich) bis die bei dieser Temp. schnell erfolgende Zers. und Gasentwicklung vorüber ist, dann um einen unzersetzt bleibenden Rest des Jodstickstoffs zu zerstören, der später Explosion veranlassen würde, auf 100°, wäscht das abgeschiedene J auf einem Glastrichter mit zur Spitze ausgezogenem Halse vollständig mit W. aus, verteilt es in W., destilliert im Dampfstrom, wäscht nochmals und trocknet und destilliert wie bei α). S. auch A. Gross (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 987).

d) Nach C. Meineke (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1126), welcher das Stas'sche Verfahren mit anderen Methoden verglichen hatte, eignet sich zur Abscheidung des Jods aus KJ enthaltenden Lsgg. besonders Permangansäure. Unreines J kann durch Sublimation mit KJ gereinigt werden; bei größeren Gehalten an Br und Cl ist jedoch mehrfache Sublimation erforderlich. — Musset (*Pharm. C.-H.* **1890**, 230) reinigt das J durch Schmelzen in einer konz. KJ-Lsg. Über diese Methode vgl. auch Meineke. — S. auch Mohr (*Kommentar z. Pharmak. germ.*, *Braunschweig* **1873**, 472).

e) CuJ läßt sich leicht rein herstellen und durch Erhitzen in einer Atmosphäre von CO_2 ohne Zers. vollständig trocknen. Beim Erhitzen der Verb. auf 240° wird ganz reines J entwickelt. Auch PdJ_2, welches beim Erhitzen J verliert, kann zur Darst. von reinem J dienen. Bevan Lean u. W. H. Whatmough (*J. Chem. Soc.* **73**, 148; *J. B.* **1898**, 381).

f) KJ, welches nur noch 0.07 % KCl enthielt, wurde in AgJ umgewandelt und dieses mit konz. NH_3 24 Stunden geschüttelt. Da AgCl etwa 1000-mal so löslich ist in NH_3 wie AgJ, so wurde ersteres herausgelöst. (Das reine AgJ bleibt bei Belichtung blaßgelb, bei Gegenwart von AgCl ist der Niederschlag violett bis schwarz). Das reine AgJ wurde mit Zn und H_2SO_4 reduziert, aus der Lsg. von ZnJ_2 das J mittels HNO_2 abgeschieden, ein- oder zweimal mit Wasserdampf übergetrieben und über $CaCl_2$ getrocknet. Ladenburg (*Ber.* **35**, (1902) 1256). — Einen App. zur Jodsublimation beschreibt Hertkorn (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 795).

g) Zur Darst. von reinem J empfiehlt L. L. de Koninck (*Bull. Acad. Belg.* **17**, 15; *C.-B.* **1903** I, 1435) KJ und $K_2Cr_2O_7$ im pulverisierten, getrockneten Zustand, im Verhältnis von 1 J : 1.5 bis 2 $K_2Cr_2O_7$ in einer Retorte

zu erhitzen, bis keine Joddämpfe mehr auftreten. Die Rk. erfolgt nach: $6KJ + 5K_2Cr_2O_7 = 8K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6J$. Man erhält das J in fast theoretischer Ausbeute, mindestens aber 73 T. J auf 100 T. KJ. Die üblichen Verunreinigungen des KJ würden dabei nicht stören. — Das bei der Rk. gebildete K_2CrO_4 verhindert die Zers. etwa vorhandener, geringer Mengen von KBr. DE KONINCK (*Bull. de l'Assoc. belg. des Chim.* **17**, 157; *C.-B.* **1903** II, 523). Nochmals angegeben von L. W. ANDREWS (*Am. Chem. J.* **30**, 428; *C.-B.* **1904** I, 246). — S. auch die diesbezüglichen früheren Angaben von VITALI (*C.-B.* **1887**, 126; *J. B.* **1887**, 2541).

h) Nach BAUBIGNY u. RIVALS (*Compt. rend.* **137**, 927; *C.-B.* **1904** I, 212) werden $^5/_6$ einer Jodatlösung (erhalten durch Einw. von $KMnO_4$, welches mit Na_2CO_3 alkal. gemacht ist, auf Jodid) mit Alkalisulfit reduziert, das letzte $^1/_6$ nun hinzugefügt. Das so gewonnene J ist absolut frei von Br, Cl und Jodcyan.

i) Zur Entfernung von Jodcyan versetzt man das unreine J mit Eisen, W. und K_2CO_3, wobei die Gesamtmenge des Cyans mit dem Eisen ausfällt. HERZOG; vgl. SCHLÖTTER (a. a. O. S. 49).

k) Über die Darst. von reinem J aus Jodäthyl s. KÖTHNER u. AEUER (*Ber.* **37**, (1904) 2536). Jodäthyl siedet bei etwa 72°, Chloräthyl bei etwa 12°, Bromäthyl bei etwa 38°. Aus sorgfältig fraktioniertem, innerhalb 0.2° sd. Jodäthyl konnte Jod, welches von allen anderen Halogenen frei sein mußte, erhalten werden. KÖTHNER u. AEUER.

l) Nach BAXTER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1577; *C.-B.* **1905** I, 329) wird reines Jod durch viermalige Überführung desselben mit H_2S in HJ und Oxydation desselben mit $KMnO_4$ dargestellt.

In schönen Kristallen erhält man das J durch Sublimation auf einem Sandbade von etwa 50°. Durch Schmelzen des J, teilweises Erstarrenlassen und Abgießen des noch fl. gebliebenen Teils erhält man große, aber selten gut ausgebildete Kristalle. Eine Lsg. von J in wss. HJ, in offener Flasche der Luft ausgesetzt, gibt bei allmählicher Zers. der HJ sehr große, alkoholische Jodlösung gibt beim Verdampfen nur kleine Jodkristalle. MITSCHERLICH (*Ber. Berl. Akad.* **1855**, 409; *J. B.* **1855**, 316).

IV. Physikalische Eigenschaften. a) *Kristallographisches.* — Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.6644:1:1.3653. Bei Sublimation entstehen tafelige Kristalle nach c{001} und b{010} mit o{111}. Aus Lösungen flächenreichere Kristalle mit x{313}, y{316}, m{110}, z{119}, s{405}. $(111):(1\bar{1}1) = {}^*61^0 42'$; $(111):(11\bar{1}) = {}^*44^0 12'$; $(111):(\bar{1}11) = 101^0 2'$; $(313):(3\bar{1}3) = 22^0 31'$; $(313):(31\bar{3}) = 50^0 49'$; $(313):(\bar{3}13) = 123^0 43'$; $(110):(1\bar{1}0) = 67^0 12'$; $(119):(1\bar{1}9) = 16^0 50'$; $(119):(\bar{1}\bar{1}9) = 30^0 40'$; $(119):(\bar{1}19) = 25^0 27'$. MITSCHERLICH. GROTH (*Chem. Kryst.* I, (1906) 39. — Die Untersuchung von Jodkristallen, welche am Asbestpfropfen einer Reagensflasche saßen, ergab das Vorhandensein von zwei Kristallformen: 1. rhombische Täfelchen und 2. dünne, zu Agregaten verwachsene Prismen. Letztere gehören dem monoklinen System an. Diese Kristalle wurden auch von A. KUPFER auf dem Boden einer Flasche entdeckt, in der lange Zeit hindurch eine wss. Lsg. von HJ aufbewahrt worden war. E. v. FEDOROW (*Bull. Acad. Pétersb.* [5] **22**, 287; *C.-B.* **1907** I, 1171).

b) *Farbe.* — (Sehr weich, zerreiblich, läßt sich pulvern.) — Gewöhnlich schwarzgrau, metallglänzend, dem Graphit oder dem Eisenglimmer ähnlich; läßt das Licht nur durch dünne Teile hindurch, und zwar mit roter Farbe. — Das aus Jodstickstoff abgeschiedene völlig reine J ist im festen und geschmolzenen Zustande vollkommen schwarz. STAS. Die durch schnelles Verdampfen einer Lsg. von Jod in absolutem Ae. mittels eines Luftstroms erhaltenen dünnen farnkrautähnlichen, durchsichtigen Jodkristalle polarisieren das Licht (künstliche Turmaline), und erscheinen im durchfallenden polarisierten Lichte je nach der Richtung ihrer Hauptachse blaßbraun oder schwarz. S. M. JÖRGENSEN (*Ber.* **2**, (1869) 245). — Wird Joddampf, der bei der Temp. des fl. CO_2 gesättigt ist, durch fl. Luft kondensiert, so erhält man festes J in dünnsten, durchsichtigen Schichten. J. DEWAR (*Chem. N.* **78**, 325; *J B.* **1898**, 382). — Das reine Jod ist dunkler gefärbt als das gewöhnliche Prod. LADENBURG (*Ber.* **35**, (1902) 1256).

c) *Geruch.* — Es riecht eigentümlich, an Cl, Chlorschwefel, Osmiumsäure erinnernd.

d) *Dichte.* — $D.^{17}$ 4.948, GAY-LUSSAC; $D.^{40}$ 4.9173, D. des festen Jods bei 107°: 4.825, des fl. bei 107°: 4.004. BILLET (*Instit.* **1855**, 292; *J. B.* **1855**, 46). $D._4^4$ (in ausgekochtem W. bestimmt) 4.933, LADENBURG; $D.^{-184.5}$ 3.706, DRUGMAN u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **77**, 1229; *C.-B.* **1900** II, 1145); $D.^{-38.85}$ 4.8943. J. DEWAR (*Chem. N.* **91**, 216; *C.-B.* **1905** I, 1689).

e) *Schmelzpunkt; Erstarrungspunkt.* — Schmp. zwischen 113 und 115°, STAS; 113.8 bis 114.1°, RAMSAY u. YOUNG (*J. Chem. Soc.* **49**, 453; *J. B.* **1886**, 97); das reine J schmilzt bei 116.1°; war das Thermometer von schmelzendem J umgeben, so lagen Schmp. und Erstarrungspunkt bei 113.7°. LADENBURG. Schmp. 112 bis 114°, LEAN u. WHATMOUGH; 113° ± 0.05, TIMMERMANS (*J. Chim. Phys.* **4**, (1905) 170; *C.-B.* **1906** II, 197); 113°. GORBENKO (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1303). — Erstarrungspunkt 113.6°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 257; *J. B.* **1856**, 41); 113.7°. LADENBURG. — *Schmelzpunktstension.* 90 mm. Unterhalb dieses kritischen Druckes kann J nicht zum Schmelzen gebracht werden, sondern verdampft direkt. Bei 20 mm Druck beträgt die Maximaltemperatur 85°, bei 30 mm 90°, bei 75 mm 110°. V. v. RICHTER (*Ber.* **19**, (1886) 1057, 1938). — *Schmelzwärme*: 252. TIMMERMANS.

f) *Siedepunkt.* — Siedet (unter H_2SO_4) bei 175 bis 180°, GAY-LUSSAC, wobei es sich in violetten Dampf verwandelt, der an kälteren Körpern kristallisiertes J absetzt. DUMAS. — Das völlig reine J siedet noch nicht bei 200°. STAS. $Sdp._{760}$: 184.35°. RAMSAY u. YOUNG; Sdp. 183.05° (korr.). Reines Jod ist weniger leicht flüchtig als das gewöhnliche. LADENBURG. Sdp. 183.5, GORBENKO.

g) *Joddampf, Dampfdruck, Dampfdichte.* — Gesättigter Joddampf ist vom Sdp. an bis zur höchsten Temp., die sich in engen Röhren von schwer schmelzbarem Glase beobachten läßt, intensiv blau; der ungesättigte Dampf ist violett oder rot mit schwach violetter Färbung. STAS. Die Farbe des mit J gesättigten Joddampfes ist bei gleicher Temp. im Vakuum heller als in Luft. J. DEWAR (*Chem. N.* **78**, 325; *J. B.* **1898**, 382). — Wurde Joddampf in ein noch nicht einmal zur Rotglut erhitztes Glasrohr gebracht, so wurde ein Leuchten beobachtet. A. SMITHELLS (*Phil. Mag.* [5] **37**, 245; *J. B.* **1894**, 143). Vgl. auch S. 300 unter k). — Der *Dampfdruck* des J in Luft ist bei 0°, 11°, 30° . . . 0.017, 0.087 und 0.358 mm Hg. Die Dampfspannung des J in einem fremden Gase ist größer als im Vakuum. DEWAR. — Die Sublimationsspannung des J beträgt bei 72° 8.6 mm, bei 56° 3.7 mm, bei 41° 1.4 mm, bei 13° 0.1 mm. Die Sublimationsgeschwindigkeit ist bei 14 bis 16 mm Druck 12 mal so groß als bei Atmosphärendruck. ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 427). — Über Verdampfungswärme vgl. h), Thermisches Verhalten. — J verflüchtigt sich leicht schon bei gewöhnlicher Temp. und sublimiert daher in einem verschlossenen Gefäß von einer Stelle zur anderen. Vgl. ROSCOE-SCHORLEMMER (*Lehrb. d. anorgan. Chem., Braunschweig* **1895**, S. 218).

Dampfdruck des Jods nach RAMSAY u. YOUNG (a. a. O.):

Festes Jod:

Temperatur	Druck (in mm)	Temperatur	Druck (in mm)
58.1°	4.9	91.8°	28.95
64.5°	6.05	91.9°	29.6
66.3°	6.25	96.8°	37.8
75.2°	11.5	102.7°	50.65
80.4°	15.15	105.7°	59.85
86.0°	21.25	113.8°	87.0

Flüssiges Jod:

Temperatur	Druck (in mm)	Temperatur	Druck (in mm)
114.1°	89.8	166.6°	475.0
114.9°	93.55	169.4°	505.5
117.8°	103.0	171.7°	535.6
120.4°	113.4	174.5°	575.3
123.15°	124.5	177.6°	630.3
125.5°	135.8	180.75°	680.5
127.1°	142.9	186.4°	764.2

Dampfdruck von Jod nach BAXTER, HICKEY u. HOLMES (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 127; *C.-B.* **1907** I, 928):

Temperatur:	0°	15°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
Dampfdruck in mm:	0.030	0.131	0.305	0.469	0.699	1.025	1.498	2.154	3.084

Dampfdichte: 8.716, DUMAS, 8.6195, GAY-LUSSAC, 8.65 bei 684°, BINEAU (*Compt. rend.* **49**, 799; *J. B.* **1859**, 27); (ber.: 8.7558). — Für die DD. des J bei hohen Tempp. fand V. MEYER (*Ber.* **13**, (1880) 394, 401):

Temperatur	DD. gefunden				DD. theoretisch
253°	8.89	8.83			für J_2 8.78
etwa 450°	8.84	8.85			
etwa 586°	8.73	8.71	8.71		
etwa 842°	6.68	6.80	6.80		
etwa 1027°	5.75	5.74			für $^2/_3 J_2$ 5.83
etwa 1570°	5.67	5.60	5.71	5.81	

Der Joddampf erleidet in der Glühhitze dieselbe Dichteveränderung, gleichviel ob die Bestimmung der DD. in N, O oder HCl ausgeführt wird. V. MEYER. S. auch V. MEYER (*Ber.* **13**, (1880) 1010); BILTZ u. V. MEYER (*Ber.* **22**, (1889) 725); A. KRAUSE u. V. MEYER (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 5). Nach FR. MEIER u. CRAFTS (*Ber.* **13**, (1880) 851) beginnt die DD. des J zwischen 600 und 700° anormal zu werden. Sie wird fortschreitend kleiner mit steigender Temp., bis bei etwa 1390° das Verhältnis zur theoretischen DD. 0.60 ist. Vermutlich dürfte diese Zahl bei noch höherer Temp. sich auf 0.5 vermindern. Man könnte annehmen, daß das Mol. J_2 sich nach und nach in zwei Atome J + J zerlegt. S. auch CRAFTS (*Compt. rend.* **90**, (1880) 183, *Ber.* **13**, (1880) 1316). Über die Änderung der D. des Joddampfes mit der Temp. bei niedrigen Spannungen von 0.1, 0.2, 0.3 und 0.4 Atm. s. CRAFTS u. MEIER (*Compt. rend.* **92**, (1881) 39). Nach L. TROOST (*Compt. rend.* **91**, (1880) 54; **95**, (1882) 30, 135) ist bei 1235.5°, 438 mm Druck, die DD. 5.82, beim Sdp. des Schwefels, 34.52 mm Druck, die DD. 7.35. Er nimmt einen mit der Temp. veränderlichen Ausdehnungskoeffizienten und einen mit dem Druck veränderlichen Zusammendrückungskoeffizienten an. Bei 665° ist die DD. 8.53. TROOST. — Unter der Voraussetzung, daß die von MEIER u. CRAFTS beobachtete allmähliche Abnahme der DD. des J mit steigender Temp. ihren Grund hat in der Spaltung von zweiatomigen Molekülen J_2 in je zwei einatomige Moleküle J + J, hat A. NAUMANN (*Ber.* **13**, (1880) 1050) die entsprechenden Prozente des zers. Jods berechnet und folgende Tabelle angegeben:

Temperatur	DD.	% der Zers.	Temperatur-erhöhung	Zersetzungs-zuwachs	Mittlerer Zers.-Zuwachs für je 100° berechnet
480°	8.74				
680°	8.23				
764°	8.28				
855°	8.07	8.6			
			85°	5.9	6.9
940°	7.65	14.5			
			103°	10.5	10.2
1043°	7.01	25.0			
			232°	25.5	11.0
1275°	5.82	50.5			
			115°	15.7	13.7
1390°	5.27	66.2			
			78°	6.9	8.8
1468°	5.06	73.1			

Die Temp. der 50 % betragenden Zers. liegt bei etwa 1270°; mindestens 600° tiefer beginnt die Zers. Der Dissoziationsumfang dürfte etwa 1200° betragen. Naumann. Nach Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 455; *J. B.* **1881**, 1137) sind die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac weder auf das J noch auf die anderen Halogene anwendbar. — Über die DD. des Jods s. auch Dewar u. Scott (*Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 149); Scott (*Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 411); E. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 277); Deering (*Chem. N.* **40**, 87; *J. B.* **1879**, 50); Berthelot (*Compt. rend.* **91**, 77; *J. B.* **1881**, 29).

Nach J. Thomson (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 343; *J. B.* **1887**, 251) erfährt J durch den elektrischen Funken andauernd eine solche Dissoziation, wie sie V. Meyer durch Erhitzen auf 1570° erreichen konnte. Entgegen dieser Angabe wird nach Perman (*Proc. Roy. Soc.* **48**, 45; *J. B.* **1890**, 109) die DD. durch den elektrischen Funken nicht beeinflußt. S. auch Thiele. — Die *kritische Temperatur* des Joddampfes liegt über 400°. Nadejdin (*Wied. Ann. Beibl.* **9**, 721; *J. B.* **1885**, 158).

h) *Thermisches Verhalten.* — *Spez. Wärme* des festen Jods: 0.05412, Regnault; des geschmolzenen J: 0.108 cal. Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 469); des Joddampfes bei konstantem Druck: 0.03489, bei konstantem Volumen: 0.02697; das Verhältnis der spez. Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Vol. zwischen 220 und 275° ist 1.294, Strecker (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 20). — Spez. Wärme der Lsgg. von J in CS_2 ($J + nCS_2$) : $n = 10$, $c = 0.219$; $n = 20$, $c = 0.228$; *Molekularwärme*: 194 bzw. 376. J löst sich in CS_2 ohne merkliche Verringerung seiner spez. Wärme im geschmolzenen Zustand. Marignac (*N. Arch. phys. nat.* **39**, 217; *J. B.* **1870**, 105). — Die *latente Wärme* des fl. J ist 11.7 cal., die des gasförmigen J 23.95 cal. Regnault. — *Schmelzwärme*: 252, Timmermans (*J. Chim. Phys.* **4**, 170; *C.-B.* **1906** II, 197). S. auch Favre u. Silbermann (a. a. O.). — Über die *Dissoziationswärme* des J: Sperber (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 281). — Die latente *Verdampfungswärme* des festen J ist 14430 cal., die des fl. J 10653 cal. J. Dewar (*Chem. N.* **78**, 325; *J. B.* **1898**, 382). Die Verdampfungswärme des festen J ist 15100 cal. Baxter; Hickey u. Holmes (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 127; *C.-B.* **1907** I, 928). S. auch Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 461). — Über Lösungswärme s. S. 304 unter l) Löslichkeit.

i) *Optisches Verhalten.* — Die *Dispersion* des Joddampfes für die roten und violetten Linien des zwischen Cd-Elektroden überspringenden Induktionsfunkens wurde von Hurion (*Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 79) bestimmt. Bei der Dampftemperatur 100° und der äußeren Temp. 10° war der *Brechungsindex* für Rot n : 1.00205, für Violett n : 1.00192, Das negative *Dispersionsvermögen* ist also 0.06, demnach ungefähr so groß, wie das positive des Glases. Für eine 0.2 %ige Lsg. in CS_2 ergab sich der für das feste J berechnete Brechungsindex für die Linie C zu 2.074, für G zu 1.982, das Dispersionsvermögen zu 0.08. — Die *Atomdispersion* ist 3.65. J. H. Gladstone (*Chem. N.* **55**, 300; *J. B.* **1887**, 340). — Die *Atomrefraktion* ist 24.5, Gladstone, 25.01, Zecchini (*Gazz. chim. ital.* **226**, 592; *J. B.* **1892**, 477). Die Atomrefraktion für D ist 14.12. Conrady (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 210). S. auch H. Landolt (*Ber. Berl. Akad.* **1882**, 64; *J. B.* **1882**, 170); Borgesius (*Wied. Ann.* **54**, 221; *J. B.* **1895**, 228); J. W. Brühl (*Ann.* **203**, (1880) 1). — Über die Polarisation des Lichtes dünner durchsichtiger Jodkristalle s. Stas (vgl. unter b). S. 296). — Nach Conroy (*Proc. Roy. Soc.* **25**, 51; *J. B.* **1876**, 147), der die Polarisation des Lichtes durch Jodkristalle untersuchte, sind dieselben doppelbrechend und infolge ungleicher Absorption dichroitisch, dunkelrot und bräunlichgelb. — Sich kondensierender Joddampf sendet tief dunkelrotes Licht aus, welches rechtwinklig polarisiert ist zu der Richtung, die gewöhnlich bei der Lichtzerstreuung durch kleine Teilchen beobachtet wird. R. W. Wood (*Phil. Mag.* [6] **12**, 147; *C.-B.* **1906** II, 942). Vgl. auch S. 297 unter g). — Phosphoreszenzstrahlen werden von Jodlösungen absorbiert. E. Dreher (*Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1882) 685).

k) *Spektrum.* — Der gesättigte Dampf ist so dunkel, daß eine 0.1 Meter dicke Schichte das Tages- oder Kerzenlicht nicht durchläßt; er erscheint an den Kanten blau und im auffallenden Lichte völlig schwarz. Dumas. Er erscheint um so dunkler, je stärker man ihn erhitzt. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 154). Nach Schultz-Sellak (*Pogg.* **140**, (1870) 334) läßt eine dünne Schichte festes Jod nur das äußerste Rot hindurch, auch wenn das J geschmolzen ist. S. auch Conroy (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1876) 46); Vogel (*Ber.* **11**,

(1878) 913). (Vgl. auch S. 297 unter g). — Für das Ultrarot hat COBLENTZ (*Phys. Rev.* **16**, (1903) 72) Beobachtungen angestellt. Die dünnste Schichte ist für 2.74 μ völlig durchsichtig, bei den dickeren Schichten ist die Absorption zwischen 1.2 und 2.7 μ konstant. COBLENTZ. — S. auch MARTENS (*Verh. physik. Ges. Berl.* **4**, (1902) 138). — Jodkristalle sind dichroitisch. CONROY; COBLENTZ (vgl. auch unter i)). — Eine charakteristische selektive Absorption beim Joddampf beobachteten zuerst W. H. MILLER u. DANIELL (*Phil. Mag.* [3] **2**, (1833) 381). — Nach LEROUX (*Compt. rend.* **55**, (1862) 126) läßt ein mit Joddampf gefülltes Hohlprisma nur eine rote, blaue und ultraviolette Strahlengattung durch; die roten Strahlen werden stärker gebrochen als die blauen. Nach ANDREWS (*Chem. N.* **24**, 75; *J. B* **1871**, 172) läßt der Joddampf, welcher die blauen und roten Strahlen des Spektrums durchläßt und dieser Eigenschaft seine schöne violette Farbe verdankt, bei zunehmender Dichte nur noch die blauen durch, während die roten völlig absorbiert werden. S. auch BREWSTER (*Phil. Mag.* [3] **8**, (1836) 384); W. A. MILLER (*Phil. Mag.* [3] **27**, (1845) 81); A. MITSCHERLICH (*Pogg.* **121**, (1864) 459); ROBIQUET (*Compt. rend.* **49**, (1859) 606); LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* **22**, (1874) 371); CIAMICIAN (*Ber.* **12**, (1879) 1424). (S. bei Br.) — Im geschmolzenen und im festen Zustand des J sind die Absorptionsspektren fast identisch und bestehen nur aus dem roten Teil bis kurz vor D, von wo ab im geschmolzenen J sehr schnell, im festen langsamer zunehmend Absorption eintritt. Die violetten Jodlsgg. (vgl. unter l), Löslichkeit) absorbieren stark die Strahlen von mittlerer Brechbarkeit und ihr Spektrum gleicht dem des Joddampfs. CONROY (*Proc. Roy. Soc.* **25**, 46; *J. B.* **1876**, 146). — Eine ausführliche Beschreibung des Absorptionsspektrums des Joddampfes lieferte A. MORGHEN (*Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 822). Es reicht von λ 6897.0 bis 4956.7. Die Banden sind gegen das Rot hin verwaschen, gegen das Blau aber scharf abgegrenzt; außerdem zeigen sich einzelne Linien. Die Breite der Banden wächst mit der Wellenlängen. Es wurde die Bestimmung der Wellenlänge der Banden angegeben. MORGHEN. — Die einzelnen Linien der Banden wurden von HASSELBERG (*Bull. Acad. Pétersb.* **36**, 17; *J. B.* **1889**, 318) bestimmt — Nach LIVEING u. DEWAR (*Chem. N.* **47**, 121; *J. B.* **1883**, 247) absorbiert dichter Dampf alles Licht bis 4300, wird allmählich durchsichtig und ist für λ < 4080 ganz durchsichtig. — S. auch WÜLLNER (*Pogg.* **120**, (1863) 158). — Joddampf sendet bei hoher Temp. Strahlen von niedriger Brechbarkeit aus und gibt ein kontinuierliches Spektrum. SALET (*Compt. rend.* **74**, 1249; *J. B.* **1872**, 141). — Das Spektrum erster Ordnung des J bildet nach SALET (*Compt. rend.* **75**, 76; *J. B.* **1872**, 141) genau die negative Ergänzung des von THALÉN (*Pogg.* **139**, 503; *J. B.* **1870**, 174) beobachteten Absorptionsspektrums. Es besitzt sehr verwaschene helle Banden im Anfang des Blaus und am Ende des Indigos, die bei stärkerem Druck lichtstärker werden und dann von den Linien des zweiten Spektrums begleitet sind. Das Licht der Röhre ist in der Kälte bronzegelb, in der Hitze blauviolett. SALET. — S. auch PLÜCKER (*J. B.* **1863**, 109). — Nach E. LOMMEL (*Wied. Ann.* **19**, (1883) 356) hat der Joddampf eine ausgesprochene gelbrote Fluoreszenz welche besonders durch die grünen Strahlen des Spektrums zu beiden Seiten der Linie E erregt wird. Die violetten und ultravioletten Strahlen bringen gar keine Fluoreszenz hervor und werden auch nicht merklich absorbiert. Das lichtschwache Spektrum des Fluoreszenzlichtes ist kontinuierlich, reicht vom Teilstrich 35 der BUNSEN'schen Skala bis etwa 60 und ist am hellsten im Orange. LOMMEL. — Nach EVERSHED (*Phil. Mag.* [5] **39**, 460; *J. B.* **1895**, 220) strahlt Joddampf ein glänzendes, rötliches Licht aus, sowohl, wenn das Rohr verschlossen ist, wie wenn es offen, also mit der Luft in Verb. ist. Bei sehr großer Verdünnung erscheint der Joddampf violett. Das Absorptionsspektrum war nicht mit dem kontinuierlichen Emissionsspektrum identisch, sondern bestand, wie bei weniger hoch erhitztem Joddampf, aus einzelnen Streifen. Vgl. auch bei g) Joddampf. — Mit Hilfe verschiedener ROWLAND'scher Gitter hat H. KONEN (*Wied. Ann.* **65**, (1898) 257) photographische Aufnahmen der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Jodspektra gemacht. Es wurden beobachtet: 1. In Vakuumröhren ein Linien- und ein Bandenspektrum; 2. zwei verschiedene Flammenspektra, 3. ein Glühspektrum in erhitzten Gefäßen, 4. ein Linienspektrum in Funken, welche auf geschmolzene Salze schlugen und 5. ein Fluoreszenzspektrum. — Oberhalb 1000° sieht man ganz deutliche Banden eines Spektrums, das dem Absorptionsspektrum des Dampfes zu entsprechen scheint, manchmal auch ein leuchtendes Spektrum, das aber keine Messungen erlaubt. NASINI u. ANDERLINI (*Atti dei Linc.* [5] **13** II, 59; *C.-B.* **1904** II, 961). (Vgl. oben.) — Über Inkandeszenzspektren des Jods s. auch PUCCIANTI (*Atti dei Linc.* [5] **14** I, 84; *C.-B.* **1905** I, 1072). — Beim Erhitzen von Joddampf in Quarzgefäßen bis auf 920° nimmt die Absorption nach W. FRIEDERICHS (*Z. f. wiss. Phot.* **3**, 154; *C.-B.* **1905** II, 1073) beim Erhitzen zunächst zu, oberhalb 500° jedoch stark ab, wenn die Dissoziation beginnt. Bei der höchsterreichten Temp. verschwinden die Banden ganz. Daraus wird gefolgert, daß das Bandenspektrum dem Molekül J_2 zuzuschreiben ist. — Die von WIEDEMANN u. SCHMIDT entdeckte Fluoreszenz des Joddampfs ist sehr lichtschwach. Erzeugt man den Joddampf in einem ziemlich hohen Vakuum, so kann man das Spektrum photographieren. Wird ein Strahl von Sonnen- oder

Bogenlicht auf das den Joddampf enthaltende Gefäß zentriert, so erscheint ein gelbgrünes Licht schon bei gewöhnlicher Temp. Die Banden des Fluoreszenz-Spektrums erstreckten sich von Orangerot bis Grünblau. Das magnetische Rotationsspektrum des Joddampfes zeigt eine deutliche Beziehung zum Absorptionsspektrum. Erhitzt man Joddampf in einem evakuierten Quarzgefäß mit der Gebläselampe, so tritt oberhalb 700° ein hellrotes Licht auf. Das Emissionsspektrum ist sehr ähnlich dem Fluorezsenzspektrum, doch fallen die Enden der Banden nicht zusammen, möglicherweise weil die Dichten des Dampfes in den beiden Fällen verschieden sind. R. W. Wood (*Phil. Mag.* [6] **12**, 329; *C.-B.* **1906** II, 1472). — Beim Erhitzen von Joddampf im Quarzrohr im elektrischen Ofen erhält man bis 1250° ein vollkommen kontinuierliches Spektrum ohne jede Andeutung eines Bandencharakters. Erzeugt man absichtlich Temperaturdifferenzen und dadurch zugleich ein Strömen des Dampfes, so erhält man ein deutliches Bandenspektrum. Seine Intensität hängt von den vorhandenen Temperaturdifferenzen ab. Das Auftreten der Absorptions- bzw. Emissionsbanden beim Joddampf ist fest verknüpft mit einem Zerfall von Jodmolekülen bzw. mit einer Wiedervereinigung freier Jodatome. C. Fredenhagen (*Physikal. Z.* **8**, 89; *C.-B.* **1907** I, 1239). Vgl. auch M. Reinganun (*Physik. Z.* **8**, 182; *C.-B.* **1907** I, 1381).

Das Spektrum der *Lösungen des Jods* (vgl. unter l)) wurde zuerst von Andrews (*Chem. N.* **24**, (1871) 75) beobachtet. Die roten Lsgg. lassen nur Rot hindurch, die violetten Rot und Blau. Eine Lsg. von J in CS_2 zeigt Dichroismus, wenn man die gelöste Menge vermehrt. S. auch Gernez (*Compt. rend.* **74**, (1872) 465); Conroy (*Phil. Mag.* [5] **3**, (1877) 68); H. W. Vogel (*Ber.* **11**, (1878) 622, 913, 1363); Glan (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 54); Rigollot (*Compt. rend.* **112**, (1891) 38); Krüss u. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 58); Stöckel (*Inaugural-Dissertation, München* **1900**); Arctowski (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 392). — Für das Ultrarot ist die Lsg. in CS_2 sehr durchlässig. Tyndall (*Phil. Mag.* [4] **28**, (1864) 329). S. auch H. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 5); Abney u. Festing (*Chem. N.* **47**, 63; *J. B.* **1883**, 250). — Im Ultraviolett wurden für violette Lsgg. Beobachtungen von Liveing u. Dewar (*Chem. N.* **47**, 121; *J. B.* **1883**, 247) angestellt. — S. auch Nichols (*Physik. Rev.* **2**, (1895) 302); Martens (*Verh. physik. Ges.* **4**, (1902) 138); Coblentz (*Physik. Rev.* **16**, (1903) 35; **17**, (1904) 51). — Die roten und braunen Lsgg. sind für lange Wellen ganz durchlässig, für kurze ganz undurchlässig. Die violetten Lsgg. sind ganz durchlässig für lange Wellen, haben einen breiten Absorptionsstreifen bei etwa 500 $\mu\mu$; sie absorbieren daher im Rot stärker als die roten Lsgg. Sie werden im Blau und ersten Ultraviolett wieder durchsichtig. Vgl. Kayser (*Handbuch der Spektroskopie, Leipzig* **1905**, S. 324 bis 333). — Das Absorptionsspektrum von J in CS_2-Lsg. über der kritischen Temp. wurde von Wood (*Z. physik. Chem.* **19**, (1897) 689) untersucht. Bei gleichen Jodmengen in der Volumeinheit ändert sich das Spektrum mit der Menge des CS_2. Durch Zusatz von genügend CS_2 können die feinen Linien zum Verschwinden gebracht werden. Wood. S. auch Hannay u. Hogarth (*Proc. Roy. Soc.* **30**, (1880) 178, 484).

l) *Löslichkeit. Jodlösungen. Molekulargröße.* — Jod ist in einer großen Anzahl von Fll. l.; die Lsgg. zeigen verschiedene Färbungen. — Schultz-Sellack (*Pogg.* **140**, (1870) 334) unterscheidet braunrote Lsgg. mit W., A., Eisessig und violette Lsgg. in CS_2, $SnCl_4$ und PCl_3. (Vgl. unten.) Über die Lsg. von J in W. und in wss. Lsgg. von Salzen s. S. 309 unter Jod und Wasser. — Das Jod gibt mit CS_2, $CHCl_3$ und mit fl. Kohlenwasserstoffen violette Lsgg. Andere Lsgg. sind braun. Schon bei geringem Alkoholgehalt gibt auch das $CHCl_3$ eine braune Lsg. Otto (*Lehrb.* 2, 1, 770). — Die Lsgg. des J in CS_2 und Kohlenwasserstoffen einerseits sind violett, die in A., Ae. anderseits sind braun. Nach M. Loeb (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 606) enthält die violette Lsg. das J in einem anderen molekularen Zustand als die rote. Wahrscheinlich ist das J in der ätherischen Lsg. als J_4 enthalten, während sich für die Lsg. in CS_2 ein Wert zwischen J_2 und J_3 ergibt. — Die violette Farbe der Lsg. von J in CS_2 geht bei starker Abkühlung in einem Gemische von festem CO_2 und Ae. in Braun über, was darauf zurückgeführt wird, daß in der abgekühlten Lsg. sich die Jodatome zu Molekülen vereinigen, wie beim geschmolzenen J und der alkoh. Lsg. E. Wiedemann (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 299). Diese Beobachtung wird durch eine private Mitteilung von O. Liebreich an Wiedemann ergänzt, wonach die kalten braunen Lsgg. des Jods in Fettsäureestern bei etwa 80° violett werden. — Nach J. Traube (*Wied. Ann. Beibl.* **16**, 249; *J. B.* **1892**, 89) erlitten Jodlösungen in Ae. und A.

beim Erhitzen in starkwandigen Glasröhrchen meist bei Tempp. oberhalb des kritischen Punktes eine mit Farbenänderung verbundene chemische Umsetzung. — Die Farbe der Lsgg. des J in den verschiedensten Lösungsmitteln wechselt in ganz kontinuierlicher Weise von Braun bis zu Violett. Gautier u. Charpy (*Compt. rend.* **110**, (1890) 189). Dieselben teilen die Lsgg. nach ihrer Färbung ein in 1. violette (CS_2, CCl_4, $CHCl_3$), 2. rote (Benzol, Äthylendichlorid, Äthylendibromid), 3. rotbraune (Toluol, Bromäthyl, p-Xylol, Jodäthyl), 4. braune(Methylbenzoyl, Essigsäure, A., Ae., Aceton). Auch das Absorptionsspektrum (vgl. S. 300, unter k)) verändert sich kontinuierlich. Das Molekül J_4 in den braunen Lsgg. scheint sich allmählich zu spalten, um sich dem Molekül J_2 zu nähern, das dem Joddampf entspricht. Diese Hypothese scheint bestätigt durch den Einfluß der Temp. auf die Farbe der Lsgg., indem die Farbe einer Lsg. sich beim Erwärmen der Farbe der vorhergehenden, bei der Abkühlung der Farbe der folgenden Gruppe nähert. — Nach Gautier u. Charpy (*Compt. rend.* **111**, (1890) 645) erhält man mit den verschiedenen Jodlösungen gelbe bis grüne Ndd. bei der Einw. von Bleiamalgam. Man erhält dabei eine Reihe, die gleich ist jener, nach welcher die Lsgg. nach ihrer Farbe rangieren. Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich mit den braunen Lsgg. HgJ_2 bildet, welches in Lsg. bleibt, während mit einer violetten Lsg. sofort HgJ entsteht. Die Tendenz zur B. des HgJ ist um so ausgeprägter, je einfacher die Moleküle des J geworden sind. Gautier u. Charpy. — S. auch Sakurai (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 989); Paternó u. Nasini (*Ber.* **21**, (1888) 2153); J. Hertz (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 358); Nernst (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 16, 573); E. Beckmann (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 76). — Von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 392) wurde die Löslichkeit von J in CS_2 in den Temperaturgrenzen von +42 bis —100° untersucht. Die gefundene Löslichkeitskurve stellt eine gerade Linie dar, die an verschiedenen Stellen auffallende Knicke aufweist. — Die von G. Krüss u. Edm. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 52) durchgeführten Untersuchungen ergaben nach der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung für Lsgg. des J in Ae., Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig durchwegs die Molekulargröße J_2. Danach wäre scheinbar die B. verschieden großer Molekularkomplexe des gelösten J ausgeschlossen. Auch die B. von Molekularverbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz erscheint ausgeschlossen, ebenso nach durchgeführten Untersuchungen bei 34 verschiedenen Lösungsmitteln ein Einfluß des Brechungs- und Dispersionsvermögens des Lösungsmittels auf die Verschiebung des Absorptionsstreifens der gelösten Substanz. Schließlich kommen Krüss u. Thiele doch zu dem Schlusse, daß Molekularverbindungen des J die Ursache der Farbenunterschiede sind, diese aber so auf die Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung einwirken, als ob sie in ihre Komponenten zerfallen wären. S. auch Thiele (*Z. physik. Chem.* **16**, (1894) 147). — Nach Beckmann u. A. Stock (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 107) ist die molekulare Größe des J in Benzol stets größer als J_2, nicht aber in p-Xylol und Äthylenbromid. Auch in Bromoform, Naphthalin, Eisessig, Urethan wurden auf J_2 stimmende Zahlen erhalten. Die Unterschiede im Verhalten zu Bleiamalgam nach Gautier u. Charpy werden auf die verschiedene Löslichkeit des HgJ_2 in den verschiedenen Lösungsmitteln zurückgeführt. Beckmann u. Stock sprechen sich auch gegen die Hypothese von Krüss u. Thiele aus. — Bei Anwendung von Benzol friert ein Teil der Lsg. als feste Lsg. von J in Benzol aus, in p-Xylol friert reines Lösungsmittel aus. Beckmann (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 151). — J, welches in sehr verdünnter Phenollösung eingetragen war, verliert seine metallglänzende Oberfläche und löst sich dann nur schwierig in NaOH und organischen Lösungsmitteln. Dieser „inaktive" Zustand dürfte einer äußerst dünnen Schichte einer Jodphenolverbindung zuzuschreiben sein. Violette Jodlösungen lassen ebenso wie Joddampf rotes und blaues Licht durch. Solche Lsgg. liefern CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, Äthylbromid, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Chlorbenzol, Chloral. In verdünnten Lsgg. einen roten, gelben und grünen, in konzentrierteren nur einen roten Streifen liefern: die Alkohole, Glykol, Glycerin, Fettsäuren, Formaldehyd usw. Vaubel (*J. prakt.*

Chem. [2] **63**, (1901) 381). Das Verschwinden des blauen Streifens wird nach VAUBELS Annahme durch die B. lockerer Additionsprodukte., ähnlich wie bei der Lsg. von J in KJ bewirkt. H_2SO_4 gibt von 83% ab eine violette Lsg., die beim Verdünnen gelb und braun wird. HNO_3 und W. lösen J braun. — Nach A. LACHMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 50; *C.-B.* **1903** I, 617) zeigen mit *absolut reinen* Lösungsmitteln dargestellte Jodlösungen nur zwei Färbungen: braun und violett. Gesättigte Lösungsmittel geben violette, Lösungsmittel mit ungesättigtem Charakter braune Lsgg. Zur ersteren Klasse gehören Kohlenwasserstoffe, Chloride, Bromide, CS_2 und die Nitroverbindungen. Braune Lsgg. geben A., Ae., Ketone, Säuren, Ester, Nitrile, Nitrilbasen, Alkyl- und andere Jodide und gewisse bivalente Schwefelverbindungen. In allen braunen Lsgg. werden Additionsprodukte der allgemeinen Zus. (Mol. Lösungsmittel + J_2) angenommen, die mit dem reinen Lösungsmittel sich im Gleichgewicht halten nach: Lösungsmittel + $J_2 \rightleftarrows$ (Lösungsmittel + J_2). S. auch KASTLE (*Chem. N.* **82**, (1900) 90). — Aus verschiedenen Versuchen schließt STRÖMHOLM (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 721), daß J mit W., A., Ae., gelöste Molekularverbindungen bildet, mit CS_2, Benzol usw. aber nicht und erklärt auf diese Weise die verschiedene Färbung der Lsg. (Vgl. oben BECKMANN und LACHMANN.) In allen braunen Lsgg. ist das J wenigstens partiell in Form von Additionsverbindungen und nur in der violetten als solches gelöst. HANTZSCH u. DENSTORFF (*Ann.* **349**, 1; *C.-B.* **1906** II, 1198). Nach ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 343; *J. B.* **1899**, 47) ist das Molekulargewicht des J nach der Siedepunktsmethode: in CCl_4 382 bis 394, in CS_2 238 bis 252.6, in Benzol 273 bis 279, in A. 265 bis 327. In CCl_4 scheint ein Gemisch von J_2- und J_4-Molekülen vorhanden zu sein. ODDO u. SERRA. Ebenso in $CHCl_3$; in sd. CS_2, Benzol und A. ist das Jodmolekül zweiatomig. ODDO (*Gazz. chim. ital.* **31** II, 222; *C.-B.* **1901** II, 1194). Vgl. auch ODDO (*Gazz. chim. ital.* **32** II, 97, 107; *C.-B.* **1902** II, 1398) über das Verhalten von J in CCl_4, in A., in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (mit und ohne Ggw. von Spuren von W. und A.) und über den Einfluß einer geringen Abkühlung auf das Verhalten von Jod. — Über die Molekulargröße des J s. auch EREMIE-POPA (*Inaug.-Dissert., Leipzig* **1905**). — Bestimmungen des Mol.-Gew. von J in CCl_4 und $CHCl_3$ (Farbe der Lsgg. rotviolett), in Essigester und Methylal (Farbe der Lsgg. braun), sowie in Benzol (Farbe der Lsgg. rot) bestätigten sämtlich das Mol.-Gew. $J_2 = 254$. Es wurden auch Bestimmungen des Korrektionsfaktors α, welcher der Verflüchtigung des J Rechnung trägt, durchgeführt. E. BECKMANN (mit W. GABEL) (*Z. physik. Chem.* **58**, 543; *C.-B.* **1907** I, 1382). — J löst sich im CS_2 reichlich mit intensiv amethystroter Färbung; schon 0.001 J färbt denselben deutlich amethystfarben, und 1/28160 blaßrosenrot. LAMPADIUS (*Gilb.* **58**, 443; *Schw.* **31**, (1821) 253). — Bei sehr viel J ist die Lsg. schwarzbraun, dickölig; damit geschütteltes W. ist blaßviolett und klar und enthält keine Jodwasserstoffsäure. ZEISE (*Schw.* **36**, (1822) 63). — Die in der Wärme gesättigte Lsg. läßt beim Erkalten J anschießen; sie leitet nicht die Elektrizität. SOLLY (*Phil. Mag. J.* **8**, 132). — Die Löslichkeit von J bei 25° beträgt: in CS_2 230.0, in $CHBr_3$ 189.55, in CCl_4 30.33. JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 590). — Die Löslichkeitskurve des J in CS_2 zeigt eine Anzahl von Knicken, welche darauf hindeuten, daß der Lösungsvorgang mit einer chemischen Wechselwirkung beider Stoffe im Zusammenhang steht. Jod ist in CS_2 in geringem Maße auch unter seinem Gefrierpunkt löslich. ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 392). — Über die Verteilung des J in W. und CS_2 s. BERTHELOT u. JUNGFLEISCH (*Compt. rend.* **69**, (1869) 338). (Vgl. auch S. 310 unter J und Wasser.) Über die spez. Wärme der Lsgg. von J in CS_2 vgl. S. 299, unter h) Thermisches Verhalten. — Die Löslichkeit von J in gemischten Lösungsmitteln bestimmte L. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 145), und zwar in Gemischen von Benzol und $CHCl_3$, CS_2 und $CHCl_3$, Benzol und CCl_4, CS_2 und CCl_4, A. und $CHCl_3$, Propylalkohol und $CHCl_3$, A. und W., Propylalkohol und W. und in KJ-Lsgg. Die gefundenen Zahlen sind mit Ausnahme der Löslichkeit in einem Gemische von 90% Benzol und 10% $CHCl_3$ stets kleiner als die berechneten. S. auch JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 585). Vgl. S. 310. — Die offizinelle Jodtinktur besteht aus einer Lsg. von einem T. J in 10 T. A. vom spez. Gew. 0.832. Vgl. ROSCOE-SCHORLEMMER (*Ausf. Lehrb. d. Chem., Braunschweig* **1**, (1895) 219). — Über den Einfluß des Lichtes, der Zeit und der Reinheit des A. auf die Beständigkeit der Jodtinktur berichtet POPIEL (*Russ. Z. Pharm.* **34**, 200; *J. B.* **1895**, 516). S. auch CASTHÈLAZ (*Monit. scient.* [3] **12**, 425; *J. B.* **1882**, 235); P. CARLES (*Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 88; *J. B.* **1874**, 211); DARLING (*Pharm. J. Trans.* [3] **7**, 42; *J. B.* **1876**, 188). — Über die Löslichkeit von J in fetten Ölen s. GREUEL (*Arch. Pharm.* [3] **23**, 431; *J. B.* **1885**, 382). — Über die Lsg. von J in $CHCl_3$ s. auch AYMONNET (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1153). — Über die Löslichkeit von J in Pyridin, Allylsenfoel, Phenylsenfoel und die Leitfähigkeit dieser Lsgg. s. MATHEWS (*J. of Phys. Chem.* **9**, 641; *C.-B.* **1906** II, 223). 1 T. J löst sich in 100 T. Glycerin. FARLEY (*Monit. scient.* [3] **9**, (1879) 685). S. auch HERZ u. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 262). — Die Löslichkeit von J in Nitrobenzol wurde bei 16° bis 17° zu 50.62 g im Liter gefunden. In Übereinstimmung mit der hohen Dielektrizitätskonstanten des Nitrobenzols zeigten die Nitrobenzollösungen hohe elektrische Leitfähigkeit, welche annähernd

1/5 derjenigen einer wss. Lsg. von KJ gleicher Molekularkonzentration betrug. (Vgl. S. 310.) Dawson u. Gawler (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 69; *J. Chem. Soc.* **81**, 524; *C.-B.* **1902** I, 1039, 1313). — In o-Nitroluol-Lösung wurde durch kryoskopische Versuche das Mol.-Gew. des J entsprechend J_5 gefunden. J. v. Ostromisslensky (*Ber.* **39**, (1906) 4439; *C.-B.* **1907** I, 334). — 100 T. $AsCl_3$ lösen bei 0° 8.42 T. J, bei 15° 11.88, bei 96° 36.89 T. Jod. Sloan (*Chem. N.* **46**, 194; *J. B.* **1882**, 249). — 100 ccm fl. H_2S lösen 1.14 g J unter Wärmeabsorption; die Lsg. ist dunkelrot. Antony u. Magri (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 206; *C.-B.* **1905** I, 1692). — J löst sich in fl. CO_2. Caillet u. Colardeau (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1280). — J ist wl. in fl. CO_2. E. H. Büchner (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 665). Auch CO_2-Gas ist fähig J zu lösen. J löst sich in reichlicher Menge in Methan auf und erteilt demselben eine tiefviolette Färbung. Villard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, 387; *C.-B.* **1897** I, 730; *J. B.* **1897**, 161). — Über die Löslichkeit von J in fl. SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2, Hydrazinhydrat, Acetonitril, Acetaldehyd und die Leitfähigkeit dieser Lsgg. s. Walden (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 385). — Von S. U. Pickering (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 321) wurden die *Lösungswärmen* von J in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Lösungswärme für 1 g-Atom J ist für Benzol —3.057 Kal., $CHCl_3$ —3.007 Kal., CCl_4 —2.891 Kal., CS_2 —2.504 Kal., A. —0.857 Kal., Ae. —0.768 Kal., NH_4Cl-Lsg. —1. 538Kal., KJ-Lsg. —0.546 Kal. Pickering.

J ist trotz seiner großen Dampftension ein bequemes ebullioskopisches Lösungsmittel, da die Dämpfe am Boden des Apparats bleiben. KJ bildet in J eine nichtleitende Lsg. Timmermanns (*J. Chim. Phys.* **4**, 170; *C.-B.* **1906** II, 197). Vgl. dagegen Lewis u. Wheeler (*Z. physik. Chem.* **56**, 179; *C.-B.* **1906** II, 659), nach welchen die Lsg. von KJ in fl. J den Strom sehr gut leitet.

m) *Elektrochemisches Verhalten.* — Das feste Jod leitet nicht die Elektrizität. Gay-Lussac; Solly (*Phil. Mag. J.* **8**, 130; *Pogg.* **37**, (1836) 420); Inglis. Das geschmolzene leitet den Strom einer Säule von 60 bis 90 Paaren, Inglis, Knox (*Phil. Mag. J.* **9**, 450; **16**, 188); es leitet zwar in sehr geringem Maße die Elektrizität, jedoch wahrscheinlich nur infolge von Spuren fremdartiger Beimengungen. Beetz (*Pogg.* **92**, 452; *J. B.* **1854**, 250). Gegen Reibungselektrizität verhält es sich als Halbleiter. Riess (*Pogg.* **64**, (1845) 51).

Leitungsvermögen (L) *von J bezogen auf* Hg = 1.0000 *nach* Exner (*Ber. Wien. Akad.* **84** II, (1881) 511):

Temp. =	17°	110°	115°	120°	143°	166°
L =	572.10^{-14}	120.10^{-10}	129.10^{-10}	137.10^{-10}	172.10^{-10}	211.10^{-10}

Das Leitungsvermögen nimmt demnach mit der Temp. zu. — Reines J hat selbst nach sorgfältiger Sublimation im Quarzrohr eine spez. Leitfähigkeit von 3×10^{-5}. Bei längerem Stehen im Thermostaten zeigte sich eine bisher unaufgeklärte Abnahme der Leitfähigkeit. G. N. Lewis u. Wheeler (*Z. physik. Chem.* **56**, 179; *C.-B.* **1906** II, 659). — Die elektromotorische Kraft des J beträgt gegenüber dem Mg 1.57, Zn 0.96, Al 0.77, Hg 0.55, Ag 0.56, Pb 0.013 Daniell. Exner. — S. auch Braun (*Ann. Phys.* [2] **17**, 593; *J. B.* **1882**, 144). — Nach Laurie (*Chem. N.* **71**, 121; *J. B.* **1895**, 343) gibt eine Zelle, die aus Pt und Zn in einer Lsg. von J in KJ besteht, eine konstante elektromotorische Kraft. Diese hängt vom Jodgehalt ab. — Über das Potential der Jodelektrode s. F. W. Küster u. Crotogino (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 87). — Das Einzelpotential des J in verdünnten Lsgg. (0.1 bis 1-n) ist —0.87 Volt auf Ostwald's Nullwert bezogen. W. Roy Mott (*Vortrag b. d. Generalversammlung d. Amerik. Elektrochem. Ges. in Washington am* 8. 4. **1904**; *C.-B.* **1904** II, 936). S. auch Bancroft (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 387); Maitland (*Z. Elektrochem.* **12**, 263; *C.-B.* **1906** I, 1479). — Das n. elektrolytische Potential der Jodionjodelektrode ist bei 25° 0.905 Volt. V. Sammet (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 641; *C.-B.* **1906** I, 432). — Das Kathodengefälle in J (50°) ist 380 bis 430 Volt. Bode (*Physik. Z.* **6**, 618; *C.-B.* **1905** II, 1218). S. auch Mathies (*Physik. Z.* **6**, 729; *C.-B.* **1905** II, 1771). D. A. Kreider (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, 1; *C.-B.* **1905** II, 421). — Über das elektrochemische Äquivalent des J s. Gallo (*Atti dei Linc.* [5] **15** I, 24; *C.-B.* **1906** I, 1397; *Gazz. chim. ital.* **36** II, 116; *C.-B.* **1906** II, 1158). — Über die Beeinflussung der D. des Joddampfes durch den elektrischen Funken s. die Angaben von Thomson, Perman, Thiele S. 299, unter g) Dampfdichte.

n) *Sonstiges.* — Über das *spez. Volumen* von J s. Schalfejew (*Ber.* **18**, (1885) 96); Thorpe (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 21); Drugman u. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **77**, 1229; *C.-B.* **1900** II, 1145). — Über das *Molekularvolumen* s. Drugman u. Ramsay (a. a. O.). — *Mittlerer Ausdehnungskoeffizient* zwischen —188° und + 17° : 2510×10^{-7}. J. Dewar (*Chem. N.* **91**, 216; *C.-B.* **1905** I, 1689). — Über die *Kompressibilität* s. Richards u. Stull (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 399; *C.-B.* **1904** I, 1638; II, 635). — *Kapillaritätsäquivalent*: 19

H. R. Schiff (*Ann.* 223, (1884) 47). — Die Kapillarität bei oder nahe dem kritischen Punkte verschwindet und erscheint nicht wieder durch Druck. Hannay (*Proc. Roy. Soc.* 30, 478; *J. B.* 1880, 44). — Über den Modul der D. des J s. Bender (*Wied. Ann.* 20, (1880) 560). — Über den *Diffusionskoeffizienten*: Euler (*Wied. Ann.* 63, (1897) 273); E. Brunner (*Z. physik. Chem.* 58, (1907) 1). — Auch bei ungefähr gleichem Molekulargewichte erzeugt J in Verbb. größere *Reibung* als Br und dieses wieder eine größere als Cl. L. Meyer (*Wied. Ann.* 16, (1882) 394). S. auch Walden (*Z. Elektrochem.* 12, 77; *C.-B.* 1906 I, 729).

V. Chemisches Verhalten. — Jod ist weniger aktiv als Cl und Br. Es verbindet sich mit vielen Elementen zum Teil sehr energisch. Bei Ggw. von W. wirkt es oft als Oxydationsmittel.

1. *Gegen Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Wasserstoffperoxyd.* — Über die Vereinigung von H und J s. S. 313, bei HJ. Vgl. auch Lemoine (*Ann. Chim. Phys.* [5] 12, 145; *J. B.* 1877, 139). — Läßt man Sonnenlicht auf reines J und Sauerstoff einwirken, so zeigt sich selbst nach fünfmonatlicher Exposition keine wesentliche Änderung der beiden Substanzen. Bei Ggw. von W. wurde das gleiche Resultat erhalten. Berthelot (*Compt. rend.* 127, (1898) 795). — J verbindet sich mit Sauerstoff nur unter dem Einfluß des elektrischen Effluviums. Ogier (*Compt. rend.* 85, (1877) 957). Vgl. S. 344, Jodige Säure. — Die Rk. zwischen J und W. ist endotherm. Berthelot. — W. und J wirken weder bei 100° noch bei 500° aufeinander. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] 15, 185; 16, 442; *J. B.* 1878, 104). — J zers. W. nicht; bei Ggw. von Metallsalzen, wie Bleiacetat, findet Einw. statt. Cross u. Higgin (*J. Chem. Soc.* 35, 249; *J. B.* 1879, 177). S. auch Luther u. Sammet (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 293). (Vgl. bei HJO_3 und S. 309, unter VI.).) — Bei Ggw. von Alkalikarbonat wird J durch H_2O_2 in HJ umgewandelt. Lenssen (*J. prakt. Chem.* 81, 276; *J. B.* 1860, 67). Verd. H_2O_2-Lsg. bildet mit J unter Sauerstoffentwicklung HJ. Schönbein (*J. prakt. Chem.* 84, 385; *J. B.* 1861, 132). (Vgl. S. 313, HJ, Bildung.)

2. *Gegen verschiedene Stickstoffverbindungen.* — Über die Einw. von NH_3 auf J s. Bd. I, 1, S. 213, vgl. auch bei Jodstickstoff. — Bei der Einw. von Jodtinktur auf eine verd. allkoh. Lsg. von Hydrazinhydrat erfolgt die Rk.: $5N_2H_4,H_2O + 2J_2 = 4N_2H_4,HJ + 5H_2O + N_2$. Curtius u. Schulz (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 521). Bei Ggw. von $KHCO_3$ reagiert eine Lsg. von J in KJ auf Hydrazinsalze nach: $N_2H_4 + 2J_2 = 4HJ + N_2$. Stollé (*J. prakt. Chem.* [2] 66, (1902) 332). Auch in stark mineralsaurer Lsg. verläuft die Rk. in diesem Sinne. Ebler (*Habilitationsschrift, Heidelberg* 1905, S. 33). — Über die Rk. mit NO s. Bd. I, 1, S. 257; mit HNO_3, Bd. I, 1, S. 308 und bei HJO_3.

3. *Gegen verschiedene Schwefelverbindungen.* — Auf trockenen H_2S wirkt J in einer zugeschmolzenen Röhre auch gegen 500° nicht ein. Berthelot (*Compt. rend.* 87, 667; *J. B.* 1878, 110). — Die Rk.: $J_2 + H_2S = S + 2HJ$, welche einem Wärmeverbrauch entspricht, geht bei Anwesenheit von W. so lange vor sich, als die Wärmemenge, welche durch Auflösung des erzeugten HJ in W. frei wird, jene Wärmebindung überwiegt; sie hört aber auf, sobald mit zunehmender Konz. die Lösungswärme unter diesen Betrag herabsinkt, so daß die gesamte Wärmewirkung eine negative werden würde. A. Naumann (*Ber.* 2, 177; *J. B.* 1869, 104). Vgl. auch Bd. I, 1, S. 396. — Die Rk. $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ wurde zuerst von Dupasquier (*Ann. Chim. Phys.* [2] 73, (1840) 310) zur titrimetrischen Bestimmung von H_2S vorgeschlagen. Für den quantitativen Verlauf der Rk. darf die Lsg. nicht mehr als 0.04 % H_2S enthalten. Bunsen. Vgl. auch O. Brunck (*Z. anal. Chem.* 45, (1906) 541). — SO_2 reagiert mit J bei Ggw. von W. nach: $SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$. Bunsen (*Ann.* 86, (1853) 265). — Die von Dupasquier vorgeschlagene, darauf

beruhende Methode der Oxydation von SO_2 durch J in saurer Lsg. ist nur dann vollständig, wenn nicht mehr als 0.5 % SO_2 vorhanden sind. — Die nach: $H_2SO_3 + 2J + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$ (1) gebildete HJ reduziert je nach der Konz. der Lsg. mehr oder weniger große Mengen von SO_2 nach: $H_2SO_3 + 4HJ = S + 3H_2O + 4J$ (2) zu Schwefel. Da das so entstehende J auf weiteres SO_2 einwirkt, so resultiert die Gleichung: $3H_2SO_3 + 4HJ = 2H_2SO_4 + S + H_2O + 4HJ$ oder $3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + S + H_2O$, wonach die Wirkung des HJ katalytisch erscheint. Da (2) aber langsamer als (1) verläuft, so tritt bei überschüssigem J selbst in ziemlich konz. Lsg. eine Reduktion von SO_2 nicht ein. Bei der Bestimmung von freiem und gebundenem SO_2 läßt man die SO_2-haltige Fl. in die überschüssige Jodlösung einlaufen. J. Volhard (*Ann.* **242**, (1887) 93). S. auch Kalman (*Ber.* **20**, (1887) 569). Nach A. Berg (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 499; **27**, (1903) 1077; *C.-B.* **1900** II, 158; **1903** I, 249) entsteht zunächst eine gelbe Verb., die sich schließlich in S, H_2SO_4 und HJ zers. Nach J. Volhard (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, 673; *C.-B.* **1900** II, 807) ist aber die gelbe Farbe einer Mischung von HJ mit SO_2 noch kein Beweis dafür, daß eine gelbe Verb. entstanden ist. S. auch Péchard (*Compt. rend.* **130**, 1188; *C.-B.* **1900** I, 1198); Walden u. Centnerzcwer (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 432); ferner E. Rupp (*Ber.* **35**, (1902) 3694); Ashley (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 69; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, 237; **20**, 13; *C.-B.* **1905** I, 1047; II, 1288); Ruff u. Jeroch (*Ber.* **38**, (1905) 409). — $Na_2S_2O_3$ reagiert mit Jodlösung nach: $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$. Fordos u. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, (1842) 484). Die Rk. wurde zuerst von H. Schwarz (*Prakt. Anleitung zu Maßanalysen, Braunschweig* **1850** u. *Nachträge zur ersten Auflage der prakt. Anleitung zu Maßanalysen, Braunschweig* **1853**, S. 22) zur titrimetrischen Bestimmung des J angewendet. Vgl. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 291). (Vgl. S. 311 unter X).)

4. *Gegen die anderen Halogene und deren Verbindungen.* — J und Fl vereinigen sich unter Feuererscheinung, sowie starker Wärmeentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Moissan. (Vgl. S. 9 bei Fl und bei JFl_5.) — Über die Einw. von J auf Cl vgl. bei Chlorjod. Bei Ggw. von überschüssigem W. (20 T. W. auf 1 T. J) reagieren J und Cl nach: $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_3 + 10HCl$. Bei weniger W. verringert sich die Menge HJO_3, wogegen eine entsprechende Menge JCl auftritt, so daß bei der theoretisch nötigen Menge W. kaum Spuren von HJO_3 auftreten. Sodini (*Ber.* **9**, (1876) 1126). — Auf AgCl wirkt J bei gewöhnlicher Temp. nicht ein. Auch bei 50-tägiger Einw. bei Zimmertemperatur von äquivalenten Mengen von CsCl und J erfolgt keine Reaktion. Beketow (*Ber.* **14**, (1881) 2052). — Über die Einw. von Cl_2O bzw. HOCl auf J vgl. S. 119 u. 123. — J scheidet aus Hypochlorit Cl aus unter B. von NaOJ, welches weiter zu $NaJO_3$ oxydiert wird. Außerdem entsteht JCl, das sich mit W. zu HCl und HJO_3 umsetzt. Diese beiden Säuren scheiden HOCl aus NaOCl aus, die auch $NaJO_3$ aus NaOJ bildet. M. Klar (*Pharm. Ztg.* **40**, 173; *J. B.* **1895**, 512). — Die B. von HJO_3 bzw. Jodat verursacht bei der Penot-Mohr'schen Methode zur Bestimmung des „bleichenden" Chlors (vgl. S. 131, Hypochlorite) dann unrichtige Resultate, wenn man anfangs zu der alkal. Hypochloritlösung zu wenig Arsenit zufließen gelassen hatte und nach schon erfolgtem Zusatz von Jodlösung bei noch vorhandenem Hypochlorit die Bestimmung durch nochmalige Zufügung von Arsenit und Rücktitration mit J zu Ende führen will. H. Ditz (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 9). — Über die Einw. von $HClO_3$ und Chloraten auf J vgl. S. 140 u. 146 u. bei HJO_3. S. auch Thorpe u. Pery (*J. Chem. Soc.* **61**, 925; *J. B.* **1892**, 536). Vgl. auch bei JCl. — Über das Verhalten des

J gegen Cl_2O_7 s. MICHAEL u. CONN (*Am. Chem. J.* **25**, 89; *C.-B.* **1901** I, 661). (Vgl. bei Perjodsäure und bei Cl_2O_7). — Über das Verhalten zu Br s. bei Bromjod, zu $HBrO_3$ s. S. 263.

5. *Gegen Arsenite; gegen Borsäure und Borate.* — Alkaliarsenite werden bei Gegenwart von Monokarbonaten oder Bikarbonaten durch J in Arsenate übergeführt nach: $J_2 + K_3AsO_3 + 2KHCO_3 = K_3AsO_4 + 2KJ + H_2O + 2CO_2$. Um die B. von Jodat zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei der titrimetrischen Jodbestimmung durch Arsenite die Jodlösung in die Arsenitlösung einlaufen zu lassen. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 300) und oben unter 4). — Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen As_2O_3 und J in saurer Lsg., die Geschwindigkeit der inversen Rk. und das Gleichgewicht zwischen beiden wurde von J. R. ROEBUCK (*J. of Phys. Chem.* **6**, 365; **9**, 727; *C.-B.* **1902** II, 1380; **1906** I, 897) untersucht. — Nach FOERSTER u. GYR (*Z. Elektrochem.* **9**, 1; *C.-B.* **1903** I, 311) wird As_2O_3 nicht durch freies J oxydiert, sondern nur durch HOJ (vgl. dort). — Auf Borsäure ist J ohne Einw., dagegen verschwindet dessen Farbe sofort, wenn es in eine Lsg. von Kaliumborat gebracht wird, ohne daß übrigens eine bestimmte Verb. entsteht. H. SCHIFF u. SESTINI (*Ann.* **228**, (1885) 72).

6. *Gegen Kohlenstoff und Kohlearten.* — Kohle äußert selbst in der Weißglühhitze keine Wirkung auf Jod. H. DAVY. — Von Zuckerkohle und Lampenruß werden nur Spuren von J aufgenommen. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 363). — Nach W. v. BOLTON (*Z. Elektrochem.* 8, 165; *C.-B.* **1902** I, 970) läßt sich J vermutlich auch direkt mit Kohlenstoff vereinigen.

7. *Gegen Metalle.* — Na reagiert nicht beim Zusammenschmelzen mit Jod, K explodiert. MERZ u. WEITH (*Ber.* **6**, (1873) 1518). J wirkt auf Na selbst bei 350 bis 360° nicht ein. MERZ u. HOLZMANN (*Ber.* **22**, (1889) 867). — Über die Einw. von J auf durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Kupferhäutchen s. HOULLEVIGUE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 47. — J verbindet sich im trockenen Zustand sofort mit Hg. SHENSTONE (*J. Chem. Soc.* **71**, 471; *J. B.* **1897**, 344; *C.-B.* **1897** I, 451). — Bei gewöhnlicher Temp. reagiert reines, trockenes J nicht auf Au. Zwischen 50° und dem Schmp. des J verbindet sich dieses in reinem, trockenem Zustand mit Gold zu amorphem AuJ. Von der Temp. des schmelzenden J ab erhält man kristallinisches AuJ. Diese direkte Rk. ist stets durch die umgekehrte Zers. des Aurojodids begrenzt. F. MEYER (*Compt. rend.* **139**, (1905) 733). (Vgl. auch S. 326, Jodide, Darst.)

8. *Gegen einige Silber- und Quecksilberverbindungen.* — Bei der Einw. von J auf $AgNO_3$ entsteht neben AgJ Jodsäure. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 75). — Über die Einw. von J auf AgCl s. unter 4). — Bei vorsichtigem Erhitzen reagieren Hg_2O und J_2 im Verhältnis von 6 : 12 Mol. aufeinander nach: $6Hg_2O + 12J_2 = 11HgJ_2 + Hg(JO_3)_2$. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich bei Gegenwart von W. langsam, schneller beim Erhitzen mit W. bis zum Sieden. HgO mit J reagiert nach: $6HgO + 6J_2 = 5HgJ_2 + HgJ_2O_6$ bei vorsichtigem Erhitzen der trockenen Mischung. K. BRÜCKNER (*Monatsh.* **27**, 341; *C.-B.* **1906** II, 592). S. dort auch die Einw. von Hg_2SO_4 und $HgSO_4$ auf Jod.

9. *Gegen Stärkemehl.* — J bläut lebhaft feuchtes Stärkemehl, Stärkekleister. Die Blaufärbung verschwindet beim Erhitzen der Stärkelösung und tritt bei der Abkühlung wieder auf. — Mit 3% gesättigtem wss. Merkurichlorid, -nitrat oder -acetat versetztes Jodwasser färbt den Stärkekleister nicht, bläut ihn aber auf Zusatz von Wasserstoffsäuren oder Haloidsalzen, nicht von Sauerstoffsäuren oder deren Salzen.

Schönbein. Die Stärkereaktion wird beeinträchtigt oder verhindert durch Chlorjod, Lenssen u. Löwenthal, durch mehrere anscheinend indifferente Salze, Goppelsröder (*Pogg.* **119**, 57; *J. B.* **1863**, 670), durch KJ, Schönbein, durch Alkohol, Guichard (*Bull. soc. chim.* **5**, 115; *J. B.* **1863**, 569), durch verschiedene organische Substanzen namentlich Resorcin, Orcin, Phloroglucin. Hlasiwetz (*Wien. akad. Anz.* **1867**, 131; *J. B.* **1867**, 161). — Die blaue Farbe der Jodstärke wird auch durch Cl und Bromwasser zerstört. Bei allmählichem Zusatz von Chlorwasser wird sie vor der Entfärbung erst weinrot, hingegen bei allmählichem Zusatz von Bromwasser erst braunrot. Auch eine $HgCl_2$-Lsg. zerstört die blaue Farbe. Vgl. Rose-Finkener (*Handb. d. anal. Chem.* **1**, (1867) 735). S. auch A. Vogel (*N. Rep. Pharm.* **22**, 349; *J. B.* **1873**, 829); Pellet (*Monit. scient.* [3] **7**, (1877) 988); Tomlinson (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 168); Sonstadt (*Chem. N.* **28**, 248; *J. B.* **1873**, 828); Beckurts u. Freitag (*J. B.* **1886**, 1911; *C.-B.* **1886**, 454); Personne (*Compt. rend.* **74**, (1872), 617); Duclaux (*Compt. rend.* **74**, (1872) 533). — Die aus einer mit Jod-Kaliumjodid vermischten Stärkelösung durch Zusatz von H_2SO_4 ausgefällte blaue Jodstärke enthält den fünften Teil des J als HJ und hat die Zus. $4C_{24}H_{40}O_{20}J,HJ$. Ihre Zus. ist der der blauen Jodcholsäure analog. Die trockene Jodstärke besitzt einen kupferfarbigen Oberflächenglanz und in zerriebenem Zustande eine braune Färbung. Beim Zusammenbringen von Stärke mit J und Metalljodiden bilden sich die Metallverbindungen der Jodstärke. F. Mylius (*Ber.* **20**, (1887) 688). Nach Mylius ist also zur B. der Jodstärke außer J auch HJ erforderlich, was von Stokes (*Chem. N.* **56**, 212, **57**, 183; *J. B.* **1888**, 2578) bestritten wurde. — Nach van Deventer (*C.-B.* **1888**, 424; *J. B.* **1888**, 2578) verhindert ein großer Überschuß von Alkali die Blaufärbung, während CO_2 die Rk. eher begünstigt als nachteilig beeinflußt. — Nach Seyfert (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 15, 126) enthält die Jodstärke stets 18.56 % J, was von J. Toth (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1523) bestätigt wurde. S. auch G. Rouvier (*Compt. rend.* **114**, (1892) 128, 749, 1366; **117**, (1893) 281, 461; **118**, (1894) 743); Bondonneau (*Bull. soc. chim.* [2] 28, 452; *J. B.* **1877**, 899). — Über den Einfluß der Temp. auf die Empfindlichkeitsgrenzen der Jodstärkereaktion s. Tschirikow (*Russ. Z. Pharm.* **1891**, 802; *J. B.* **1891**, 2397). — Wss. Stärkelösung gibt die Blaufärbung durch J viel schärfer bei Gegenwart von KJ als ohne diesen Zusatz. (Vgl. oben Schönbein). Auch die Gegenwart von Alkalikarbonaten und -bikarbonaten stört die Rk. nicht. Die Ansicht von Mylius, wonach die Jodstärke sicher HJ enthält, wird bestätigt. C. Lonnes (*Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 409). S. auch Meineke (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 157); Duclaux (*Ann. Inst. Past.* 8, 863; *J. B.* **1894**, 1138). Auch Charlotte F. Roberts (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **47**, 422; *J. B.* **1894**, 105) bringt experimentelle Beweise für die Richtigkeit der Mylius'schen Auffassung, über die Natur der Jodstärke, vgl. oben. — Aus einer Lösung von J in $CHCl_3$ oder einem ähnlichen Lösungsmittel geht kein J in Stärke, feste oder gelöste, über. Mylius. — Von F. W. Küster (*Ann.* **283**, 360; *J. B.* **1894**, 105) wurde die Aufnahmefähigkeit fester Stärke für J aus einer Lsg. von J in KJ bestimmt. Der Jodgehalt der Jodstärke ist in hohem Grade abhängig von der Konz. des J in wss. Lsg. Die blaue Jodstärke ist keine chemische Verb., auch kein mechanisches Gemenge von J und Stärke, sondern eine wohldefinierte feste Lsg. von J in Stärke. — S. auch F. Mylius (*Ber.* **28**, (1895) 385); F. W. Küster (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 156; *Ber.* **28**, (1895) 783); C. O. Harz (*Chem. Ztg. Rep.* **22**, 86; *J. B.* **1898**, 1355); Musset (*Pharm. C.-B.* **37**, 556); Andrews u. Goettsch (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 865; *C.-B.* **1902** II, 1035). — Nach Padoa u. Savaré (*Atti dei Linc.* [5] **14** I, 467; *C.-B.* **1905** I, 1593) ist nach durchgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen die Jodstärke ein Additionsprodukt von J, Stärke und KJ oder HJ. Der Jodgehalt ergab sich zu 19 % entsprechend der Formel von Mylius. Die Lsgg. der Jodstärke verhalten sich wie Suspensionen, im Gegensatze zu den Lsgg. der Stärke. Gewaschenes, gefälltes $BaSO_4$ reißt Stärke aus den Lsgg. nicht mit, dagegen wohl die Jodstärke. — Im Zellsaft der Blattepidermis verschiedener Pflanzen kommt ein Glykosid, Saponarin vor, von der Zus. $C_{21}H_{24}O_{12},2H_2O$, welches sich mit Jod blau färbt und von den Botanikern als „lösliche Stärke“ bezeichnet wird. Barger (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 734; *Proc. Chem. Soc.* **22**, 194; *J. Chem. Soc.* **89**, 1210; *C.-B.* **1906** II 1061).

10. *Sonstiges.* — Bei der Einw. von Persulfaten auf J entsteht Jodsäure. H. Marshall (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22**, 388; *C.-B.* **1901** I, 558). — Über die Einw. von J auf $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ s. Matuschek (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 1000). S. auch Kern (*Chem. N.* **33**, 184; *J.-B.* **1876**, 976); E. Rupp u. A. Schiedt (*Ber.* **35**, 2430; *C.-B.* **1902** II, 543). — Über die Einw. von J auf Rhodanwasserstoff s. Rupp u. Schiedt (*Ber.* **35**, (1902) 2191); auf Hypophosphite und Hypophosphate s. Rupp u. Finck (*Arch. Pharm.* **240**, 663; *C.-B.* **1903** I, 419). — Das Verschwinden des J und das Auftreten von H-Linien in lang benutzten Vakuumröhren, die mit J beschickt waren, ist auf chemische Vorgänge an den Röhrenwandungen zurückzuführen. Lüdeking (*Chem. N.* **61**, 1; *J. B.* **1890**, 353). — J zer-

stört nur schwach die Pflanzenfarben. Das pulverige Jod und seine gesättigte wss. Lsg. entfärben in einigen Tagen die Lackmustinktur und den Aufguß des blauen Kohls. A. CONNEL (*N. Edinb. Phil. J.* **12**, 337; *Ann.* **3**, (1832) 314). Zusatz von Säuren oder von KJ vermindert das Bleichvermögen des Jodwassers für Indigolösung. SCHÖNBEIN (*Gött. Ges. d. Wiss. Nachr.* **1862**, 524; *J. B.* **1862**, 65). — Es färbt Haut und Papier vorübergehend braun. — Es bläut lebhaft basisches Lanthanacetat, DAMOUR (*Compt. rend.* **43**, 976; *J. B.* **1856**, 485), und Mekonin. — Nach W. BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 719) ist die blaue Färbung die durch Einw. von J auf basisches Lanthanacetat entsteht, entweder als feste Lsg. (ähnlich wie die Jodstärke s. oben) aufzufassen oder der entstehende Körper ist als Adsorptionsverbindung aufzufassen. — Basisches Praseodymacetat gibt mit J eine violettblaue Adsorptionsverbindung, deren Eigenschaften dieselben wie bei der Lanthanverbindung sind. N. ORLOW (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 45). — Rohrzucker, Glucose, Laktose und arabischer Gummi absorbieren wechselnde Mengen von J. Das maskierte J geht zunächst in HJ über, solange noch freies J vorhanden ist; später verschwindet auch die HJ, um einer noch nicht untersuchten Jodverbindung Platz zu machen. P. GRÉLOT (*J. Pharm. Chim.* [6] **24**, 154; *C.-B.* **1906**, II, 1084). — Die Einw. einer Lsg. von J in KJ wird durch Zusatz von Glycerin verzögert. DUNN (*Chem. N.* **36**, 88; *J. B.* **1877**, 30).

Die drei Kurven, welche entstehen, wenn man die Atomgewichte der Elemente als Abscissen und die entsprechenden Verbindungswärmen mit Cl, mit Br und mit J als Ordinaten aufträgt und die Endpunkte der letzteren verbindet, wurden von A. P. LAURIE (*Phil. Mag.* [5] **15**, 42, *J. B.* **1883**, 154) mitgeteilt. — Mit ungesättigten organischen Verbb., wie Äthylen, Ölsäure usw., geht J additionelle Verbb. ein, mit Verbb. der aromatischen Reihe, wie z. B. Phenolen, liefert es Substitutionsprodukte. — Über die Farbe jodhaltiger Verbb. s. SMEDLEY (*Chem. N.* **86**, 188; *C.-B.* **1902** II, 1241).

VI. Jod und Wasser. — 1 T. Jod löst sich in 5524 T. W. bei 10 bis 12°, WITTSTEIN (*Pharm. Vierteljahrsschr.* **6**, 201; *J. B.* **1857**, 123), in 7000 T., GAY-LUSSAC, in 500 T. JACQUELAIN. Nach DOSSIUS u. WEITH (*Z. Chem.* **12**, 378) löst reines W. von 6.3° im Liter nur 0.01519173 g Jod; der Jodgehalt des W. wächst aber allmählich infolge der B. von etwas HJ und beträgt nach drei Monaten das Doppelte. — Nach BOSSE löst 1 Liter W. bei 15° 0.264 g J, nach JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 590) 0.3387 g bei 25°. — Die Löslichkeit des J in W. in der durch Schütteln gesättigten Lsg. ist 1:3750; eine durch Erwärmen und nachherige Abkühlung erhaltene Lsg. gibt 1 : 3500. Bei höherer Temp. ist die Löslichkeit größer. F. DIETZE (*Pharm. Ztg.* **43**, 290; *J. B.* **1898**, 382). — S. auch LAUCHLAN (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 600); W. HERZ u. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 262). — Die Löslichkeit von J in reinem W. bei 15° ist 0.0142. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **30**, 113; *C.-B.* **1902** I, 847). — Über das Gleichgewicht von Jod und H_2O s. LUTHER u. SAMMET (*Z. Elektrochem.* **11**, 293; *C.-B.* **1905** II, 13). (Vgl. bei HJO_3.) — Die Löslichkeit des Jods in W. wurde bei 25° zu 0.001341 und bei 60° zu 0.004160 bestimmt und daraus die Lösungswärme −63.7 cal. berechnet. LUTHER u. SAMMET. — Die Lsg. von J in W. ist bräunlichgelb und riecht nach J. — Sie entfärbt sich im Sonnenlicht, AMPÈRE; auch in völlig verschlossenen Flaschen, wenn sie Luft enthalten, aber nicht, wenn sie mit der Lsg. ganz gefüllt sind. INGLIS. Die entfärbte Fl. löst J auf und färbt sich damit dauerhaft pomeranzengelb, GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 5, (1829) 103), enthält also wohl HJ. GMELIN. — Die braune Farbe des Jodwassers wird durch NH_4Cl, NaCl und KJ in Gelb übergeführt. SCHÖNBEIN. — Bei Zusatz von KJ oder FeJ_2 zu Jodwasser bleibt beim Behandeln mit $CHCl_3$ noch deutlich J in wss. Lsg. Das J löst sich dann nicht mehr violett, sondern mit rotbrauner Farbe in $CHCl_3$ oder CS_2. Die Farbe der wss. Jodlösung wird beim Vermischen mit HJ oder löslichen Jodiden merklich heller. Alles dies spricht für die B. von Molekülverbindungen. Auch kurze Zeit nach dem Eintragen von J in Alkalilaugen läßt sich durch Zusatz von Alkalijodiden durch

$CHCl_3$ noch freies J nachweisen. Ed. Schaer (*Pharm. Viertelj.* **21**, 528; *J. B.* **1872**, 160). Über die Löslichkeit von J in KJ-Lsgg. verschiedener Konzz. s. Brunner (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 145); Noyes u. Seidensticker (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 257). Vgl. auch Polyjodide, S. 338. — Die Verteilung von Jod zwischen W. einerseits und CS_2, CCl_4 und Bromoform anderseits wurde von Jakowkin (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 585) bestimmt. Der Verteilungskoeffizient nimmt mit der Verdünnung ab und zwar aus dem Grunde, weil die organischen Lösungsmittel Doppelmoleküle (J_4) enthalten, während das W. nur Moleküle von der Größe J_2 enthält. Jakowkin. Das Jod ist in mäßig verdünnten Lsgg. von KJ hauptsächlich als KJ_3 vorhanden. Nach dem Massenwirkungsgesetze muß für an J gesättigte Lsgg. die Konzentration des Perjodids der des Jodids proportional sein, was durch Löslichkeitsversuche zwischen 1 und etwa 0.005n. Lsgg. bestätigt wurde. Noyes u. Seidensticker (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 357). S. auch Burgess u. Chapman (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 62; *C.-B.* **1904** I, 1241). — Versuche über das Verteilungsverhältnis zwischen KJ und $C_6H_5NO_2$ ergaben, daß in der Lsg. sich das Polyjodid KJ_9 befindet (vgl. S. 338). Dawson u. Gawler (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 69: *C.-B.* **1902** I, 1039). — Eine wss. Lsg. von KJ wurde mit CS_2 und J versetzt und die Wirkung von anderen Kaliumsalzen auf die Verteilung des J zwischen W. und CS_2 bestimmt. In solcher Lsg. besteht das Gleichgewicht $KJ_3 \rightleftarrows KJ + J_2$, für das die Gleichgewichtskonstante bei 15° zu k 0.001035 bestimmt wurde. Bei Zusatz anderer Kaliumsalze wird dieser Gleichgewichtszustand nicht geändert, wohl aber die relative Löslichkeit des ungebundenen J dem CS_2 gegenüber. Die Reihenfolge der Anionen bezüglich ihrer Beeinflussung der Löslichkeit des J in W. ist dieselbe, wie sie für die Löslichkeit von NH_3 in W. von Dawson u. Mc. Crae (*J. Chem. Soc.* **79**, 493; *C.-B.* **1901** I, 990) bestimmt wurde. Dawson (*Z. physik. Chem.* **56**, 605; *C.-B.* **1906** II, 1633).

VII. Atomgewicht. — Stas fand durch 6 Synthesen von AgJ (Ag = 107.93) das Atomgewicht von 126.85 bis 126.864, im Mittel 126.855 und durch Kombination derselben mit dem durch 3 Analysen von $AgJO_3$ gefundenen Molekulargewichte des AgJ 126.84 bis 126.87, im Mittel 126.857. Als wahrscheinlichste Zahl betrachtet er das aus seinen und Marignacs Untersuchungen abgeleitete Mittel 126.848. — Marignac (*Bibl. univ. de Genève* **46**, (1843) 363) fand durch drei Synthesen des AgJ die Zahl 126.84, durch 5 Bestimmungen der zur Ausfällung eines bekannten Gewichts von in HNO_3 gelöstem Ag erforderlichen Menge KJ 126.847. — Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 163; *J. B.* **1859**, 3) erhielt bei Umwandlung von AgJ in AgCl (Ag = 108, Cl = 35.5) in 2 Versuchen die Zahlen 127.04 und 127.01 [für Ag = 107.93 und Cl = 35.457, also 126.941 und 126.928]. — Berzelius (*Pogg.* **14**, (1828) 558) hatte in derselben Weise in drei Versuchen 126.26 bis 126.39, im Mittel 126.30 gefunden. — Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 407) ermittelte die Menge des Sauerstoffs, welchen KJO_3 und $AgJO_3$ beim Erhitzen verlieren und erhielt so beim KJO_3 (für O = 16, K = 39.137) die Zahlen 126.39 bis 126.58, im Mittel 126.45 und beim $AgJO_3$ (für Ag = 107.93) 125.43 bis 125.92, im Mittel 125.65. — Gay-Lussac (*Ann. Chim.* **91**, (1814) 5) fand durch Synthese des ZnJ_2 die Zahl 125, Prout (*Ann. Phil.* **6**, (1815) 323) in gleicher Weise 124) (oder 126 für Zn = 65.2), Thomson (*Attempt to establ. the first princ. etc.* **1**, 189) ebenfalls 124 durch Bestimmung der zur Zers. von KJ erforderlichen Menge $Pb(NO_3)_2$ und des dadurch gebildeten KNO_3. — Thorpe (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327); *J. B.* **1880**, 21) berechnete das Atomgewicht zu 126.53; Clarke (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *J. B.* **1881**, 7) zu 126.577 (H = 1), 126.848 (O = 16); van der Plaats (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, 499; *J. B.* **1886**, 42) auf Grundlage der Arbeiten von Stas zu 126.857 mit der Schwankung 0.01; Clarke (*Chem. N.* **63**, 67; *J. B.* **1891**, 79) zu 126.85 (O = 16); Noyes (*Ber.* **24**, (1891) 238) zu 126.86 (O = 16). — Scott (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 112) bestimmte das Atomgewicht zu 126.01 und 126.03 (126.96 und 126.98). — Ladenburg (*Ber.* **35**, (1902) 2275) erhielt auf dem Wege AgJ → AgCl → Ag das Atomgewicht 126.97 (Fehler ± 0.04) und als richtigeres Resultat 126.960 ± 0.0003. (Aus der Synthese des AgJ ergab sich 126.87.) — Nach der Ladenburg'schen Methode erhielten P. Köthner u. E. Aeuer (*Ber.* **37**, (1904) 2536) als Mittel von 8 Bestimmungen als Atomgewicht von J im luftleeren Raum 126.936 (O = 16), 125.984 (H = 1). Durch Verbrennen von Ag im Jodstrom erhielten sie 126.963 bzw. 126.011. (Vakuum.) — S. auch Ladenburg (*Ann.* **338**, (1905) 259); Köthner (*Ann.* **338**, (1905) 262). — G. P. Baxter (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1577; *C.-B.* **1905** I, 329) führte die Synthese des AgJ aus einer gewogenen Menge Ag durch. (Für die Vermutung Richards, daß im J ein halogenähnliches fremdes Element von höherem Atomgewicht enthalten ist, ergab sich kein Anhaltspunkt.) Als Resultat ergab sich, daß das Atomgewicht sehr wenig höher als 126.973 ist. Bei der Überführung von reinem J in NH_4J und weiter in AgJ und Prüfung der klaren Fl. im Nephelometer (*Ann. Chem. J.* **31**, 235; *C.-B.* **1904** I, 1103) ergab sich 126.977. Durch Überführung von AgJ in AgCl ergab sich 126.977. Durch Überführung von AgJ in AgCl ergab sich 126.96, als durchschnittlicher Wert 126.975. — Als Mittel aus allen 41 Bestimmungen von Scott, Ladenburg, Baxter und

Köthner u. Aeuer berechnen letztere (*Ann.* **337**, 362; *C.-B.* **1905** I, 330) 126.010 (H = 1), 126.970 (O = 16). — Bei der Neubestimmung der Verhältnisse AgJ : AgBr, AgJ : AgCl, Ag : J, J : AgJ und Ag : AgJ wurde der Wert 126.985 erhalten. Baxter (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 876; *C.-B.* **1905** II, 602). S. auch Baxter (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 36). — Auf elektrolytischem Wege fand Gallo (*Gazz. chim. ital.* **36** II, 116; *C.-B.* **1906** II, 1158) das Atomgewicht im Mittel zu 126.89. — Die internationale Atomgewichtskommission nahm (1907) für Jod das Atomgewicht 126.97 an. — Vgl. auch die Berichte der deutschen bzw. internationalen Atomgewichtskommission. (Literatur Bd. I, 1, S. 12.) Vgl. auch S. 235 bei Brom.

VIII. Wertigkeit. — Das Jod tritt 1-, 3-, 5- oder 7-wertig auf. — Vgl. auch S. 73 bei Chlor und S. 235 bei Brom.

IX. Physiologisches Verhalten. — Vgl. auch S. 290 bei Vorkommen und S. 334 bei Jodiden. — J riecht eigentümlich, an Chlor, Chlorschwefel, Osmiumsäure erinnernd, greift in Dampfform die Augen und die Schleimhäute der Atmungsorgane heftig an; schmeckt sehr herb und scharf; wirkt scharf giftig. — Über den biologischen Kreislauf des J s. Bourcet (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1364). — Die Hauptausscheidungsstätte des J sind die Nieren. Im Schweiß verlassen nur minimale Mengen J den Körper, die Hauptmasse des J (bei innerlichem Gebrauch von NaJ) erscheint im Harne, und zwar rund $^3/_4$ der Gesamtmenge. Kellermann (*Z. f. exp. Path.* **1**, 189, 686; *C.-B.* **1905** I, 1174; **1905** II, 153). S. auch Kellermann (*Z. f. exp. Path.* **2**, 416; *C.-B.* **1905** II, 1545) über die perkutane Resorbierbarkeit des J. — Über den physiologischen Jodgehalt der Zelle s. J. Justus (*Virchows Arch.* **170**, (1903) 501; **176**, (1904) 1; *C.-B.* **1903** I, 405; **1904** I, 1281). Die verschiedensten Gewebe tierischer und pflanzlicher Organismen enthalten Jod. Die Zellkerne enthalten J und sind befähigt, Jodionen zu entionisieren. (Vgl. S. 290 Vorkommen.) Justus. — Über die Funktion des J in der Schilddrüse s. Monéry (*J. Pharm. Chim.* [6] **19**, 288; *C.-B.* **1904** I, 1163). — Über die Verteilung des J bei tuberkulösen Tieren s. O. Loeb u. L. Michaud (*Biochem. Z.* **3**, 307; *C.-B.* **1907** I, 1276). — In den Algen spielt das J in physiologischer Hinsicht dieselbe Rolle, welche das Cl in den Phanerogamen spielt, d. h. es funktioniert als Anreizungsmittel der Phase der Fortpflanzungsfähigkeit. F. Scurti (*Gazz. chim. ital.* **36** II, 619: *C.-B.* **1907** I, 281). — Über die Absorption von J durch die Pflanzen s. Bourcet (*Compt. rend.* **129**, 768; *C.-B.* **1900** I, 44). — Über das Verhalten der Peroxydase gegen J s. A. Bach (*Ber.* **40**, 230; *C.-B.* **1907** I, 573). — Über die narkotische Wirkung von J s. C. Binz (*Arch. exp. Path.* **13**, 139; *J. B.* **1881**, 1061). — Über die antiseptische Wirkung des J s. P. Miquel (*Monit. scient.* [3] **14**, 170; *J. B.* **1884**, 1525). 0.25 g J sind imstande, die Fäulnis eines Liters Bouillon aufzuhalten. Miquel. — Die stärkste Wirkung des J als Hefegift trat ein bei einer Verdünnung 1 : 600.000. H. Schulz (*Biederm. C.-B.* **17**, 485; *J. B.* **1888**, 2489).

X. Analytisches. — A. *Qualitativer Nachweis.* — Vgl. S. 305 die Rkk. beim chemischen Verhalten. Besonders charakteristisch und empfindlich ist die Rk. mit Stärkelösung und die Färbung der Lsgg. von J in $CHCl_3$, CS_2 usw. — Über den mikrochemischen Nachweis von J s. Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 171); Denigès (*J. Pharm. Chim.* **28**, 499; *J. B.* **1894**, 2054); in Geweben, J. Justus (*Virchows Arch.* **170**, 501; *C.-B.* **1903** I, 405). — B. *Bestimmung des freien Jods.* a) *Gewichtsanalytisch.* — Nach erfolgter Reduktion zu Jodid (analog wie bei Br; s. dort S. 335) durch $AgNO_3$. Das gebildete Jodid kann auch nach einem der bei den Jodiden (S. 235) angegebenen Verfahren bestimmt werden. — S. auch A. Gross (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 987). — b) *Maßanalytisch.* — Die maßanalytische Bestimmung des freien J bildet die Grundlage der Jodometrie. Als Titerlösungen verwendet man in der Jodometrie eine (meist $^1/_{10}$-n.) $Na_2S_2O_3$-Lsg., für manche Zwecke eine Alkaliarsenitlösung, und eine (meist $^1/_{10}$-n.) Lsg. von Jod in KJ. (Über andere Methoden s. unten.) — Als *jodometrischen Indikator* verwendet man hauptsächlich Stärkelösung. Über die Anwendung und Herstellung der Stärkelösung s. Strohmeyer (1818) (S. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 288); Zulkowsky (*Wagners Jahresber.* **1878**, 753); Schoene (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 155); Wroblewski (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 375). Andere Indikatoren für J sind CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Toluol. Vgl. Moride (*Compt. rend.* **35**, (1852) 789); Bobierre (*J. Pharm. Chim.* **9**, (1869) 5); Schwezow (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 85); Margosches (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 392); Ditz u. Margosches (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1191).

α) *Titration mit Natriumthiosulfatlösung.* — Die Rk. zwischen $Na_2S_2O_3$ und J erfolgt nach: $2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$. Fordos u. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, (1842), 484). Ihre Anwendung zur Bestimmung von J rührt von H. Schwarz her. (S. Koninck-Meineke **2**, (1904) 291). Für die *Titerstellung der $Na_2S_2O_3$-Lsg.* wurden die folgenden Urtitersubstanzen in Vorschlag gebracht, welche (von Jod abgesehen) aus KJ-Lsgg. unter bestimmten Umständen bestimmte Mengen J abscheiden. — 1. *Kaliumbichromat.* Zulkowski (*J. prakt. Chem.*

103, (1868) 362). S. auch CASSELMANN (*Ann.* **96**, (1855) 129); J. WAGNER (*Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig* **1898**; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 427; *Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 951); BRUHNS (*Z. anorg. Chem.* **49**, 277; *C.-B.* **1906** II, 277); COWLEY (*Pharmaceutical Journ.* [4] **23**, 429; *C.-B.* **1906** II, 1736). — 2. *Kaliumchromat.* L. CRISMER (*Ber.* **17**, (1884) 642). — 3. *Kaliumbijodat.* THAN (*Mathem.-naturwiss. Ber. aus Ungarn* **7**, (1877) 295). S. auch MEINEKE (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 2); J. WAGNER (a. a. O.). — 4. *Kaliumjodat.* GRÖGER (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 385). S. auch C. FRIEDHEIM (*Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, Berlin* **1905**, S. 111). — 5. *Natriumbromat.* KRATSCHMER (*Arch. Pharm.* [3] **18**, (1881) 321). S. auch WAGNER (a. a. O.). — 6. *Permanganatlösung von bestimmtem Wirkungswert.* VOLHARD (*Ann.* **198**, (1879) 333). S. auch DUPRÉ (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 815); BRUHNS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 277); MILOBENDZKI (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 14). — 7. *Jodsäure.* RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 305). S. auch WALKER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 99; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **4**, 235; *J. B.* **1897**, 421). — 8. *Jod.* S. MEINEKE (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 2). — 9. *Ammoniumtrijodat.* RIEGLER (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 433. — 10. *Kaliumchlorat.* C. FRIEDHEIM (*Leitfaden* **1905**, S. 114) (nach der Destillationsmethode) und H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 317) (Zers. bei gewöhnlicher Temp. vgl. S. 148, Chlorate). — Über die Anwendung des $Na_2S_2O_3$ als Urmaß für die Jodometrie s. MEINEKE (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 33); YOUNG (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1028; *C.-B.* **1904** II, 1067); des BaS_2O_3,H_2O s. PLIMPTON u. CHARLEY (*J. Chem. Soc.* **67**, 315; *J. B.* **1895**, 2743). MUTNIANSKI (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 220). S. ferner PERRIN (*Monit. scient.* [4] **15** I, 244; *C.-B.* **1901** I, 1115); O. LUTZ (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 338); W. KALMANN (*Ber.* **19**, 728; **20**, 568; *J. B.* **1886**, 1898; **1887**, 2395); G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 195, 225, 265); TH. SALZER (*Z. anal. Chem.* **31**, 376; *J. B.* **1892**, 2488); SCHMATOLLA (*Apoth.-Ztg.* **17**, 248; *C.-B.* **1902** I, 1131). — Kritische Literaturübersicht: H. DITZ u. MARGOSCHES (a. a. O.); WAGNER (a. a. O.); S. auch VANINO u. SEITTER (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 141).

β) *Titration mit Alkaliarsenitlösungen.* — Die *Alkaliarsenitlösungen* (meist Kalium oder Natriumarsenit) werden durch Lösen bestimmter Mengen von reinem As_2O_3 in Ätzalkalien oder Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ hergestellt. (Letzteres ist vorzuziehen.) [Die fertige Lsg. kann evtl. auf ein $^1/_{10}$-n. Jodlsg. eingestellt werden, die wieder mit einer $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. von bekanntem Gehalt gestellt wird.] — S. PENOT (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse* **1852**, Nr. 118; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 59; MOHR (MOHR-CLASSEN *Analyt. Chemie* **1896**, S. 390). — Von R. NAMIAS (*Gazz. chim. ital.* **22** a, 508; *J. B.* **1892**, 2488) wurde eine Lsg. von As_2O_3 in Ammoniumacetat vorgeschlagen. — γ) *Mit SO_2-Lsg.* — Von BUNSEN (*Ann.* **86**, (1853) 265) wurde für seine jodometrischen Untersuchungen eine verdünnte Lsg. von SO_2 angewendet. S. auch TOPF (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 281); VOLHARD (*Ann.* **242**, (1887) 93); RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 577). — δ) Über die Anwendung von *Merkurisalzen* zur Bestimmung des J s. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse*, 2, 301); KERSTING (*Ann.* **87**, (1853) 19).

c) *Gasometrische Bestimmung des freien Jods.* — Durch Wasserstoffperoxyd wird J bei Ggw. von KOH nach: $J_2 + 2KOH + H_2O_2 = 2KJ + 2H_2O + O_2$ zersetzt. Der hierbei entwickelte O wird gemessen. A. BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 205, 450; **5**, (1892) 70); MARCHLEWSKI (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 392, 640; **5**, (1892) 205). — d) *Kolorimetrische Bestimmung.* — Bei sehr geringen Mengen von J kann die Färbung der Lsgg. von J in CS_2 (oder $CHCl_3$) zur annähernden kolorimetrischen Bestimmung dienen. — α) *Mit CS_2.* — KÖTTSTORFER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 307); GARRAUD (*J. Pharm. Chim.* [6] **2**, 113; *J. B.* **1895**, 2743). β) *Mit $CHCl_3$.* — RABOURDIN (*Compt. rend.* **31**, (1850) 784).

e) *Untersuchung des Jods des Handels.* — Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige Klumpen, das resublimierte Jod graue, glänzende Blättchen. Das rohe Jod enthält häufig Chlorjod, Jodcyan und andere Verbb. (s. S. 294 die Verunreinigungen bei Reinigung). — Man bestimmt meist den Jodgehalt maßanalytisch. S. auch G. WEISS (*Rep. anal. Chem.* **1885**, 202; *J. B.* **1885**, 1902). Über den Nachweis von Cyan im Jod s. MEINEKE (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1897) 165). Vgl. auch TH. SALZER (*C.-B.* **1891** b, 499, 889; *J. B.* **1891**, 2420); TATLOCK u. THOMSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, 187; *C.-B.* **1905** I, 1047); TOPF (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 288). — Über die Bestimmung des Wassergehaltes im Jod s. MEINEKE (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1149). — Über die Bestimmung von J und HJ in der *Jodtinktur* s. RICHARD (*Rev. Chim. anal. appl.* **5**, 250; *J. B.* **1897**, 495); LIVERSEEGE (*Pharm. J. Trans.* **54**, 243; *J. B.* **1894**, 2428).

XI. Anwendung. — Jodlösungen verwendet man in der Medizin als Ätzmittel und als auf die Drüsenorgane wirkendes Mittel. Außerdem werden KJ, NaJ und zahlreiche organische Jodverbindungen (wie Jodoform), letztere als Antiseptika hauptsächlich, angewendet. — CROFT (*Chem. N.* **46**, 165; *J. B.* **1882**, 1231) empfiehlt eine Lsg. von J in KJ als Gegenmittel bei Schlangenbissen. — Über die Verwendung des J bei der Sublimatfixierung s. PIRONE (*Z. f. wiss.*

Mikrosk. **21**, 179; *C.-B.* **1905** I, 955). — Über die Anwendung des J als Desinfektionsmittel s. WERNICH (*C.-B.* 1888, 257; *J. B.* 1888, 2771). — Verschiedene Jodide (vgl. dort) finden in der Photographie, organische Jodverbindungen zur Herstellung von Farbstoffen Anwendung. — Jodlösungen werden vielfach in der chemischen Analyse verwendet. Über Jodometrie vgl. unter X). Über die Bestimmung der Jodzahl in der Fettanalyse s. v. HÜBL (*Dingl.* **253**, (1884) 281). Vgl. auch BENEDIKT-ULZER (*Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin* **1908**, S. 145 ff.). — Über die Anwendung von J als Absorptionsmittel für CS_2 s. EILSART (*Chem. N.* **52**, 184; *J. B.* 1885, 457).

JOD UND WASSERSTOFF.

Jodwasserstoffsäure. Jodwasserstoff. HJ.

Übersicht: I. *Vorkommen*, S. 313. — II. *Bildung u. Darstellung.* A. Gasförmiger HJ, S. 313. — B. Flüssiger HJ, S. 315. — C. Fester HJ, S. 316. — D. Wässerige HJ, S. 316. — III. *Physikalische Eigenschaften.* A. Gasförmiger HJ, S. 317. — B. Flüssiger HJ, S. 317. — C. Fester HJ, S. 319. — D. Wässerige HJ, S. 319. — E. Jodwasserstoffhydrate, S. 321. — IV. *Chemisches Verhalten.* A. Gasförmiger und wässeriger HJ, S. 321. — B. Flüssiger HJ, S. 325. — V. *Anwendung*, S. 326. — VI. *Physiologisches Verhalten*, S. 326. — VII. *Jodide* (*Spezialübersicht daselbst*), S. 326. — VIII. *Analytisches*, S. 334.

I. Vorkommen. — Vgl. S. 287.

II. Bildung und Darstellung. A. *Gasförmiger Jodwasserstoff.* a) *Bildung.* 1. *Aus H und J.* — Wenn man Wasserstoffgas mit Joddämpfen durch eine glühende Porzellanröhre streichen läßt. GAY-LUSSAC. — Platinschwamm befördert die B.; nach BLUNDELL (*Pogg.* **2**, (1824) 216) bewirkt er sie schon bei gewöhnlicher Temp., nach CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 77; *J. B.* **1852**, 321) bei 300 bis 400° oder, wenn er das J zuvor absorbiert hat, schon bei mäßigem Erwärmen. — Die Verb. ist nur eine teilweise; da der Platinschwamm auf HJ zersetzend wirkt, so bleibt so viel des Gasgemenges unverbunden, wie unter gleichen Verhältnissen aus HJ ausgeschieden würde. Auch Glas bildet bei 440° HJ, wenig bei gewöhnlichem, mehr bei verstärktem Druck in geschlossenen Röhren. Vorwalten des J befördert immer die Bildung. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 198; *J. B.* **1867**, 171). Bei beginnender Rotglut verbinden sich 16 bis 18 % des Gemisches von H und J zu HJ, bei mäßiger Rotglut 78 bis 79 %, bei der höchsten, angewendeten Temp. 82 bis 82.7 %. Das noch beigemischte J läßt sich durch ein mit Baumwolle gefülltes Glasrohr zurückhalten. V. MERZ u. HOLZMANN (*Ber.* **22**, (1889) 867). — Die Vereinigung von H und J stellt sich als umkehrbare Rk. dar. In höheren Tempp. wird einerseits aus den Elementen HJ gebildet, andererseits aber HJ in seine Bestandteile zerlegt. M. BODENSTEIN u. V. MEYER (*Ber.* **26**, (1893) 1146). (Vgl. S. 321 unter IV. A).) — Über das chemische Gleichgewicht zwischen H und J s. LEMOINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 145; *J. B.* **1877**, 139). — H und J verbinden sich in der Kälte nicht merklich unter dem Einflusse des Lichtes. LEMOINE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 144). — S. auch S. 321, bei HJ, Chem. Verhalten u. S. 315 bei Darst. — Über die Bildungswärme von HJ s. S. 317 unter III).

2. *Aus J und H_2O bzw. H_2O_2.* — J bildet im Sonnenlichte mit W. eine sehr geringe Menge Jodwasserstoff. (Vgl. S. 305 bei J.) — In der Glühhitze zers. es das W. nicht oder erzeugt damit höchstens eine Spur Jodsäure [?] und HJ. GAY-LUSSAC Verd. Wasserstoffperoxyd bildet mit J unter Entw. von Sauerstoff HJ, während konz. aus Jodwasserstoff J abscheidet. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, 385; *J. B.* **1861**, 132). Vgl. S. 305.

3. *Aus J und verschiedenen Wasserstoffverbindungen.* — J entzieht vielen Verbb. den Wasserstoff, namentlich dem PH_3, H_2S [bei Gegenwart von W.],

dem NH_3 und vielen organischen Verbb. GAULTIER. COLIN. — H_2S wird bei Ausschluß von W. weder durch gasförmiges, noch durch festes J, noch durch dessen Lsg. in CS_2 zers. Bei der Zers. von 1 Mol. H_2S (34 g) werden 5480 cal., bei der B. von 2 Mol. HJ 7200 cal. absorbiert; die Zers. kann daher bei gewöhnlicher Temp. nur in Gegenwart von W. vor sich gehen, welches durch die bei der Absorption von 2 Mol. (256 g) HJ stattfindende Entw. von 37800 cal. dieselbe ermöglicht. Da die Absorptionswärme mit der steigenden Konz. der entstehenden wss. Jodwasserstoffsäure abnimmt, so tritt ein Punkt ein, wo Wärmebindung und Wärmeentwicklung sich das Gleichgewicht halten und wo daher keine fernere B. von HJ stattfindet; bei Temp. von 10 bis 15° ist dies der Fall, wenn die D. der Lösung 1.56 ist. NAUMANN (*Ber.* 2, (1869) 177; *Ann.* **151**, 145). Dieselbe Erklärung des Vorganges mit etwas abweichenden Zahlen gibt HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 68, (1869) 1554). — Nach ERLENMEYER (*Z. Chem.* 1862, 43; *J. B.* 1862, 406) hört die B. von Jodwasserstoff schon auf, wenn die Fl. das spez. Gew. 1.3 erreicht hat. (Vgl. S. 305 bei J.)

4. *Aus J und W. bei Gegenwart von Reduktionsmitteln.* — Bei Gegenwart vieler leicht O aufnehmender Körper zers. das J unter Oxydation derselben das W. und bildet HJ. Wasser und J bilden so HJ: mit Phosphor, GAY-LUSSAC, mit unterphosphoriger Säure, DULONG, neben phosphoriger Säure; mit SO_2, wobei jedoch nur bei Gegenwart von viel W. die Umsetzung vollständig erfolgt, SOUBEIRAN; mit Sulfiten neben Sulfaten; mit As_2O_3 neben Arsensäure; mit Stannosalzen neben Stannisalzen.

5. *Aus Jodiden durch Zers. mit Säuren.* — Vgl. bei Darst. unter 9).

6. *Aus Jodiden beim Erhitzen im Wasserstoffstrom.* — Vgl. S. 327, Jodide, Chemisches Verhalten 3).

b) *Darstellung.* 1. *Aus Jod, Phosphor und Wasser.* — Man fügt zu amorphem P, der in einer tubulierten Retorte mit W. bedeckt ist, J und erwärmt gelinde. PERSONNE (*Compt. rend.* 52, 468; *J. B.* **1861**; 137). — Man wendet am besten 1 T. amorphen P, 20 T. J und 15 T. W. an, setzt das J allmählich unter Abkühlung der Retorte mit kaltem W. hinzu und erwärmt dann gelinde, so daß eine regelmäßige Gasentwickelung stattfindet. Es ist zweckmäßig, 5 Mol. J auf 1 Mol. P anzuwenden, da bei weniger J die nach: $P + 3J + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ$ zuerst gebildete H_3PO_3 durch den Einfluß der Wärme sich zu H_3PO_4 und PH_3 zers., der mit HJ Kristalle von PH_4J bildet, welche den Retortenhals verstopfen und Explosion herbeiführen können. [Wenn bei niederer Temp. gearbeitet wird, so ist nach DEBRAY und FRIEDEL (*Ber.* 2, (1869) 37) diese Gefahr nicht vorhanden.] Bei überschüssigem J bildet sich dagegen nur H_3PO_4 nach: $P + 5J + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ$. Zur Vermeidung von Unfällen ist es gut, nicht über freiem Feuer, sondern auf einem Sandbade zu erhitzen. VIGIER (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 125). — Die Methode von VIGIER liefert stets eine stark jodhaltige und verd. Säure. H. KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, 172; *J. B.* **1877**, 214). — Um die B. von H_3PO_3 und das Auftreten von Phosphorwasserstoff zu vermeiden, empfiehlt auch L. MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 3381) überschüssiges Jod. 100 T. J werden in eine aufwärts gerichtete, tubulierte Retorte gebracht und mit etwa 10 T. W. befeuchtet. 5 T. amorpher P werden mit 10 T. W. zu einem dünnen Brei angerührt und läßt diesen durch einen mit einem eingeschliffenen Glasstab verschließbaren Tropftrichter anfangs sehr langsam, später schneller zutropfen. Um J zurückzuhalten, führt man das Gas durch ein langes Rohr und wäscht noch mit Wasser. L. MEYER. — Zur kontinuierlichen Entw. von HJ hat ÉTARD (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, 742; *J. B.* **1888**, 469) einen Apparat angegeben, der sich auch für die Methode von L. MEYER verwenden läßt. Zur Befreiung von Phosphorjodid läßt man das Gas über eine Mischung von Asbest oder Bimsstein mit J streichen.

2. *Aus Jod, Phosphor und W. bei Gegenwart von HJ.* — Man befeuchtet 1 T. gewöhnlichen P und 9 T. J mit wenig W. oder wss. HJ, oder bedeckt sie mit feuchtem Glaspulver und erwärmt. GAY-LUSSAC. — Man läßt auf

roten P in einer tubulierten Retorte durch einen Tropftrichter eine Lsg. von 2 T. J in 1 T. HJ, D. 1.7, eintropfen; anfangs wird nicht, später gelinde erwärmt. A. Bannow (*Ber.* 7, (1874) 1498).

3. *Aus P_2J_4 und Wasser.* — Man erwärmt gelinde P_2J_4 mit sehr wenig W. Es bildet sich dabei etwas Phosphorwasserstoff. Correnwinder (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 242; *J. B.* **1850**, 272). — Man stellt P_2J_4 aus 1 T. amorphen P und 10 T. J dar und zers. die Verb. mit 4 T. W. Kolbe (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 172). S. auch Rieckher (*C.-B.* **1863**, 207).

4. *Aus Jod, Phosphor, Kaliumjodid und Wasser.* — Man erwärmt 1 T. P, 14 T. KJ, 20 T. J und etwas W. Ist die Entw. zu heftig, so taucht man das Gefäß in k. W., nimmt sie ab, so erhitzt man wieder: $P + 5J + 2KJ + 4H_2O = K_2HPO_4 + 7HJ$. Millon (*J. Pharm.* 28, 299).

5. *Aus Jod, Calciumhypophosphit und Wasser.* — Man erwärmt gelinde 4 T. kristallisiertes Calciumhypophosphit und 1 T. W. mit 5 T. Jod: $CaH_4(PO_2)_2 + 4H_2O + 4J_2 = 8HJ + CaH_4(PO_4)_2$. Mène (*Compt. rend.* 28, 478; *J. B.* **1849**, 253).

6. *Aus Jod, Natriumsulfit (bzw. $Na_2S_2O_3$) und Wasser.* — Man erwärmt 6 T. kristallisiertes Na_2SO_3, 1 T. W. und 3 T. Jod: $Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = 2HJ + Na_2SO_4$. Mène (a. a. O.). — Nach Gladstone (*Phil. Mag.* [3] 35, 345; *J. B.* **1849**, 253) soll man statt Na_2SO_3 das $Na_2S_3O_3$ anwenden. Dies ist aber wohl unzweckmäßg, da das zunächst neben NaJ gebildete $Na_2S_4O_6$ nur sehr langsam weiter oxydiert wird. (Vgl. 6. Aufl., I, S. 307).

7. *Aus Jod und Copaivaöl (oder Harzen).* — Man löst J in Copaivaöl und läßt dann die Temp. steigen. Bruylants (*Ber.* **12**, (1879) 2059). — Man erhitzt Kolophonium mit Jod. Étard u. Moissan (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 69; *J. B.* **1880**, 261). — Nach Castle u. Bullock (*Am. Chem. J.* 18, 105; *J. B.* **1897**, 496) erhitzt man gleiche Teile von J, Harz und Sand in einer Retorte.

8. *Aus wss. HJ und P_2O_5.* — Man läßt konz. wss. HJ auf P_2O_5 auftropfen und wäscht das Gas durch eine konz. Lsg. von CaJ_2. Vandenberghe (*Maandbl. naturw.* 22, 35; *J. B.* **1898**, 378).

9. *Aus KJ und Phosphorsäure.* — Man erhitzt festes KJ mit geschmolzener Phosphorsäure. Lepsius (*Ber.* **23**, (1890) 1642). — S. auch die Darst. von HJ aus BaJ_2 nach Stevenson (*Chem. N.* **36**, 201; *J. B.* **1877**, 214). — HJ kann nicht (wie HCl) durch Zers. von Jodiden mit H_2SO_4 dargestellt werden, da HJ auf konz. H_2SO_4 reduzierend wirkt.

10. *Aus J und Wasserstoff.* — Über die Darst. von reinem HJ durch Leiten von H und J über erhitzten Platinasbest s. Bodenstein u. V. Meyer (*Ber.* **26**, (1893) 1146). — S. auch Cottrel (*J. of Phys. Chem.* 2, 492; *J. B.* **1898**, 385). Vgl. auch S. 313, bei Bildung.

B. *Flüssiger Jodwasserstoff.* — 1. Man bringt in das zugeschmolzene Ende einer trockenen Glasröhre Jod mit H_2S, die sich zu einer gelbbraunen Fl. vereinigen, und etwas hiervon entfernt, in eine Biegung, sehr wenig W. Bringt man nach dem Zuschmelzen der Röhre die Fl. mit dem W. in Berührung, so zerfällt sie in Schwefel und HJ, von dem sich ein großer Teil verdichtet. Kemp (*Phil. Mag. J.* 7, 444).

2. Man verdichtet Jodwasserstoffgas durch eine Kompressionspumpe oder kühlt es bei gewöhnlichem Druck durch eine unter der Luftpumpe verdampfende Mischung von festem CO_2 und Ae. ab. Faraday (*Phil. Trans.* **1845**, 170; *Ann.* **56**, (1845) 154).

3. PJ_3 wird durch W. zers., der gebildete HJ mit P_2O_5 getrocknet und mit festem CO_2 bei Atmosphärendruck verdichtet. Der fl. HJ wurde in Glasröhren gefüllt, die mit einem Glasstopfen, mit Vaseline geschmiert und durch eine Klammer festgehalten, genügend dicht verschlossen werden konnten. Norris u. Cottrel (*Am. Chem. J.* **18**, 96; *J. B.* **1897**, 496).

4. Durch Einw. von J und W. auf amorphen P wurde HJ dargestellt, dieses durch P_2O_5 und hierauf durch zwei U-förmige Röhren, die von festem CO_2 umgeben waren, geleitet und schließlich in einem Gefäß kondensiert, welches von einer Mischung von CO_2 und Ae. umgeben war. Mc. Intosh u. Steele (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 131).

C. *Fester Jodwasserstoff.* — Der fl. HJ erstarrt bei —55° zu einer farblosen Masse. Faraday.

D. *Wässerige Jodwasserstoffsäure.* a) *Bildung.* — Das Jodwasserstoffgas wird von W. sehr schnell und in sehr großer Menge absorbiert.

b) *Darstellung.* 1. *Aus Jodwasserstoffgas und Wasser.* — Man leitet das nach einer der obigen Methoden dargestellte Jodwasserstoffgas in W. Will man rauchende Säure von D. 2.0 darstellen, so muß man statt des Wassers wss. Jodwasserstoffsäure anwenden und die Vorlage mit Eis kühlen. Vigier.

2. *Aus Jod, Phosphor und Wasser.* — Aus J, P und einer größeren Menge Wasser. Gay-Lussac. — Man übergießt 1 T. gewöhnlichen P mit 24 T. W. von 60 bis 70°, setzt unter Umrühren 2 T. J hinzu, dekantiert von dem entstandenen P_2J_4 in ein Gefäß, welches 14 T. Jod enthält, gießt die Lsg., nachdem sie sich mit J gesättigt hatte, wieder zum Phosphor zurück, läßt sie bis zur Entfärbung damit in Berührung und wiederholt das abwechselnde Übergießen, bis die Gesamtmenge des J gelöst und die Fl. entfärbt ist. Man filtriert dann von dem gebildeten amorphen P ab und destilliert bis zur Syrupdicke des Rückstandes ab. Das Destillat von D. 1.39 bis 1.40 ist durch J etwas gelblich gefärbt. Mich. Pettenkofer (*Ann.* **138**, 57; *J. B.* **1866**, 138). — Topsöe wendet 1 T. P, 19 T. J und 20 T. W. an und destilliert im CO_2-Strom, wodurch er ein farbloses Destillat erhält.

3. *Aus Jod, W. und H_2S.* Gay-Lussac. — Man leitet in eine Mischung von J und W. einen langsamen Strom von H_2S, bis infolge der B. von HJ sich eine hinlängliche Menge von J gelöst hat, um eine lebhafte Einw. hervorzubringen, und läßt dann unter äußerer Abkühlung der Fl. einen stärkeren Strom von H_2S eintreten, indem man allmählich J und, so wie durch wachsende Konz. der Säure Verlangsamung der Einw. erfolgt, W. hinzufügt. Oder man wendet von vornherein eine Mischung von J und verd. HJ an und kann dann sofort einen schnellen Gasstrom einleiten, der fast vollständig absorbiert wird. Von der so zu erhaltenden Säure von D. 1.56 geht bei der Dest. ein kleiner Teil unter 127° über; die bei dieser Temp. destillierende Hauptmasse hat das spez. Gewicht 1.67. Winckler's Vorschlag (*J. prakt. Chem.* **102**, 33; *J. B.* **1867**, 170), in eine mit W. überschichtete, nicht gesättigte Lsg. von J in CS_2 H_2S einzuleiten, ist unzweckmäßig. Naumann. — Da der niederfallende Schwefel das noch nicht gelöste J einhüllt, so empfehlen le Royer u. Dumas W. mit J zu sättigen, von unaufgelösten abzugießen, das gelöste J durch H_2S in HJ zu verwandeln, diese Fl. wieder mit J zusammenzubringen, welches sich in dem gebildeten HJ reichlicher löst, wieder abzugießen, wieder H_2S durchzuleiten, wieder mit J zusammenzubringen u. s. f. — Auch kann man nach Stratingh das H_2S-Gas durch die Auflösung des J in 16 T. A. leiten, dann dieselbe filtrieren, mit 32 T. W. verdünnen, und durch Dest. vom A. und vom überschüssigen H_2S befreien. Hierbei kann jedoch die Säure von der Wirkung des H_2S auf den A. ein übelriechendes Prod. beigemischt erhalten.

4. *Aus BaJ_2 und verd. H_2SO_4.* — Man zers. in W. gelöstes BaJ_2 durch die genau berechnete Menge verd. Schwefelsäure und filtriert vom $BaSO_4$ ab. GLOVER (*Phil. Mag. J.* **19**, 92).

5. *Aus Jod, Pb, W. und H_2S.* — Man schüttelt granuliertes Blei mit J und W., bis die Fl. farblos ist, leitet dann H_2S hindurch und dekantiert. JOSS (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 133).

6. *Aus Jod, BaO_2, W. und SO_2.* — In eine Suspension von 60 g BaO_2 in 100 g w. W. trägt man in Anteilen von 4 bis 5 g 50 g J ein, filtriert nach eingetretener Entfärbung und wäscht den Kolben und Überschuß von BaO_2 mit etwas W., im ganzen etwa 80 g nach. In dieser nach: $BaO_2 + J_2 = BaJ_2 + O_2$ erhaltenen Lsg. von BaJ_2 löst man weitere 50 g J, entfärbt die Lsg. durch Einleiten von SO_2, filtriert und konz. die nach: $BaJ_2 + J_2 + SO_2 + 2H_2O = BaSO_4 + 4HJ$ erhaltene Lsg. von HJ durch Dest. Man erhält so innerhalb 3 Stunden 140 g wss. HJ vom Sdp. 127°, D. 1.67. E. BODROUX (*Compt. rend.* **142**, 279; *C.-B.* **1906** I, 732).

III. Physikalische Eigenschaften. A. *Gasförmiger Jodwasserstoff.* — Farbloses Gas von sehr saurem, dem HCl ähnlichem Geruch. Rötet stark Lackmus; wirkt beim Einatmen sehr erstickend; erzeugt an der Luft starke weiße Nebel; unterhält nicht das Verbrennen und ist nicht brennbar. — *Dichte.* — 4.3757, THOMSON, 4.4429, GAY-LUSSAC; (ber. 4.38796). Nach H. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 354) ist D^{-17} 4.569, $D^{-24.9}$ 4.619. (HJ, ebenso HCl, HBr, nicht aber HFl dürften bis nahe an den Sdp. normale DD. besitzen. BILTZ.) — *Refraktion*; 3.10, MASCART (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321). — *Brechungsexponent*: BLEEKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1834)). — HJ ist in atmosphärischer Luft diamagnetisch. FARADAY. — Die *spez. Wärme* von HJ bei konstantem Volumen (Luft : 0.1684) ist 0.174. STRECKER (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 85). Das Verhältnis der spez. Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist 1.40. STRECKER. — *Bildungswärme*: H + J = HJ (Gas) —800 cal., H + J = HJ (gelöst) +18600 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185, **16**, 442; *J. B.* **1878**, 110). — Die direkte Vereinigung von festem J mit H würde von einer Wärmeabsorption von 6036 cal. begleitet sein. Bei der Siedehitze des J (180°) ist die Bildungswärme von gasförmigem HJ —436 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **2**, (1882) 36). — Die Bildungswärme von 1 Mol. HJ (Gas) aus den gasförmigen Elementen bei gewöhnlicher Temp. berechnet sich mit den Daten von BERTHELOT zu etwa +400 cal., von THOMSEN zu etwa 700 cal., nach BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 295) aus Gleichgewichtsmessungen in ihrer Abhängigkeit von der Temp. berechnet zu +96 cal. Vgl. HABER (*Thermodynamik technischer Gasreaktionen* **1905**, S. 100). — Holzkohle absorbiert große Mengen von HJ; dabei werden 22000 cal. entwickelt. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 110). — Über die Löslichkeit von HJ in W. und die dabei entwickelte Wärme s. S. 319 u. 320 bei wss. HJ.

B. *Flüssiger Jodwasserstoff.* — Gelbliche Flüssigkeit, KEMP; farblose Flüssigkeit, NORRIS u. COTTREL (*Am. Chem. J.* **18**, 96; *J. B.* **1897**, 496); auch durch wiederholte Dest. konnte keine vollständige Farblosigkeit erzielt werden. MC. INTOSH u. STEELE (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 131). — Erstarrt bei —55°, FARADAY. — Sdp. —35.7°, MC. INTOSH u. STEELE (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 450; *C.-B.* **1904** II, 398); —34.1, TH. ESTREICHER (*Z. physik. Chem.* **20**, (1897) 603); —36.7, LADENBURG u. KRÜGEL (*Ber.* **33**, (1900) 637). — Kritische Temperatur +150.7. ESTREICHER. — $D.^{12}$ 2.270. BLEEKRODE (*Wied. Ann.* [2] **3**, (1878) 161).

Dichtigkeiten des fl. HJ. nach Mc. Intosh u. Steele (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 141):

T (abs.)	D.	D'.	T (abs.)	D.	D.'
222	2.863		232	2.822	
223.3		2.8600	232.9		2.819
224	2.855		234	2.813	
224.9		2.8496	236	2.805	
226	2.847		236.3		2.8034
227.0		2.8412	238	2.796	
228	2.838		240	2.787	
229.3		2.8330	240.4		2.7862
230	2.830		242	2.779	

D.' sind die experimentellen, D. die interpolierten Werte der Dichtigkeiten. $D._{T'} = 2.799 [1 + 0.0043(T-T')]$. Vgl. S. 85 bei fl. HCl. Aus der D. wurde das *Molekularvolumen* beim Sdp. zu 45.7 berechnet. Die latente *Verdampfungswärme* eines g-Mol. HJ bei 760 mm Druck berechnet sich zu 20.7×10^{10} Erg. Mc. Intosh u. Steele. — Über die Tension von HJ s. Faraday (*Phil. Trans.* **135** I, (1895) 155).

Dampfdruck von fl. HJ nach Mc. Intosh u. Steele (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 136):
(a sind die experimentellen, b die interpolierten Werte des Dampfdrucks).

Temp. °C.	Dampfdruck a mm	Dampfdruck b mm	Temp, °C.	Dampfdruck a mm	Dampfdruck b mm
—35		783	—56		274
—35.9	769		—57		258
—36		750	—58		244
—36.9	713		—59		230
—37		718	—59.5	224	
—38		686	—60		218
—39		657	—61		206
—39.4	644		—62		194
—40		628	—63		183
—41		600	—63.5	185	
—41.7	578		—64		173
—42		573	—65		162
—43		547	—66		152
—43.5	530		—67		143
—44		519	—68		134
—45		494	—68.4	126	
—46		471	—69		126
—47		448	—70		118
—47.7	438		—71		111
—48		425	—72		103
—49		404	—73		97
—50	376		—73.5	92	
—51		364	—74		90
—52		343	—75		84
—53		325	—76		79
—54		307	—77		73
—54.8	303		—77.9	74	
—55		289	—78		70

Der Temperaturkoeffizient für die Molekularoberflächenenergie im Temperaturgebiet 225 bis 236° absolut ist 1.99, die innere Reibung, verglichen mit der des W. bei 22°, ist 1.35, der Temperaturkoeffizient der Zähigkeit ist 0.70°/₀. Mc. Intosh u. Steele. — Flüssiges HJ ist ein sehr schlechter

Leiter der Elektrizität. BLEEKRODE (*Wied. Ann.* 3, (1878) 161). S. auch HITTORF (*Wied. Ann.* 4, (1878) 374). Die spez. Leitfähigkeit von fl. HJ ist etwa 0.2×10^{-6}. — J und $POCl_3$ sind in fl. HJ l. Die Leitfähigkeit wird durch J, H_2SO_4, CS_2 und $POCl_3$ schwach erhöht. Bezüglich der Stoffe, welche keine Leitfähigkeitsvermehrung bewirken, s. S. 242 bei fl. HBr. MC. INTOSH u. STEELE. — Die Lösungswärme pro g-Mol. fl. HJ ist HJ (fl.) + aq = HJ (gelöst) + 148 Kal.; ferner ist HJ (gasförmig) = HJ (fl.) + 43 Kal.; H (gasförmig) + J (fest) = HJ (fl.) —17 Kal. COTTREL (*J. of Phys. Chem.* 2, 492; *J. B.* **1898**, 385).

C. *Fester Jodwasserstoff.* — Klare, farblose, eisartige, rissige Masse. FARADAY. — Schmilzt bei —50.8°, ESTREICHER; MC. INTOSH u. STEELE; —51.5°. LADENBURG u. KRÜGEL.

D. *Wässerige Jodwasserstoffsäure.* a) *Farbe, spezifisches Gewicht, Siedepunkt.* — Farblose Fl., riecht wie das Gas, schmeckt erst stechend, dann zusammenziehend sauer. Im konzentriertesten Zustande, durch Sättigung mit Gas bei 0° bereitet, hat sie das spez. Gew. 1.99, DE LUYNES, 2.0. VIGIER. Beim Erwärmen entwickelt diese Säure schon bei 40°, reichlicher bei 55° Gas; die Temp. bleibt bei diesem Punkte eine Zeitlang stationär und steigt dann schnell auf den Sdp. der unverändert destillierenden Säure. DE LUYNES (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 385; *J. B.* **1864**, 497). — Schwächere oder stärkere Säure läßt beim Einkochen in einer Wasserstoffatmosphäre einen Rückstand von gleicher Zusammensetzung. ROSCOE (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 146; *J. B.* **1860**, 65). — Die so erhaltene unverändert destillierende Säure siedet bei 126°, DE LUYNES, bei 127°, ROSCOE (unter 774 mm Druck), NAUMANN, TOPSÖE, bei 128°. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1847) 266). Spez. Gew. 1.67, A. NAUMANN, 1.70, BINEAU, DE LUYNES 1.708. TOPSÖE. Sie enthält 56.26% HJ, BINEAU, 57.0% ROSCOE, 57.75%. TOPSÖE. — Leitet man trockenes Wasserstoffgas durch wss. Säure von beliebiger Konz., so enthält der konstant bleibende Rückstand, wenn die Temp. 15° bis 19° war, 60.3 bis 60,7, wenn sie 100° betrug, 58.2 bis 58.5% HJ. ROSCOE. — BINEAU betrachtet die konstant sd. Säure als eine bestimmte Verb.: $2HJ,11H_2O$, für welche sich 56.4% HJ berechnen; nach ROSCOE ist sie dies nicht, da der Gehalt der bei gewöhnlichem Luftdruck bereiteten Säure nicht genau mit der Formel übereinstimmt und da ihre Zus. von der durch den Druck bedingten Siedetemperatur abhängig ist. — Die Grenze der erreichbaren Konz. bei der B. von wss. HJ aus J und H_2S bei Ggw. von W. entspricht nach A. NAUMANN (*Ber.* 6, (1873) 717) der Formel $HJ,7H_2O$. Dementsprechend fand BERTHELOT (*Compt. rend.* 76, (1873) 741), daß konz. HJ die schweflige Säure in H_2S umsetzt, solange ihre Konzentration geringer ist, als der Formel $HJ,7H_2O$ entspricht. Außerdem schließt er auf die Existenz eines Hydrats $HJ,4H_2O$. (Vgl. unter D.). — Die Säure von 1.7 oder mehr spez. Gew. raucht an der Luft.

Gehalt der wss. Jodwasserstoffsäure an Jodwasserstoff nach H. TOPSÖE (*Ber.* 3, (1870) 403):
(Spezifisches Gewicht bezogen auf das des W. von gleicher Temp.).

Temp.	Spez. Gew.	% HJ	Temp.	Spez. Gew.	% HJ	Temp.	Spez. Gew.	% HJ
13.5°	1.017	2.286	13.5°	1.2535	28.41	13.5°	1.542	49.13
13.5°	1.0524	7.019	13.5°	1.274	30.20	13°	1.5727	50.75
13.5°	1.077	10.15	13°	1.309	33.07	12.5°	1.603	52.43
13°	1.095	12.21	13°	1.347	36.07	14°	1.630	53.93
13.5°	1.102	13.09	13°	1.382	38.68	13.7°	1.674	56.15
13.5°	1.126	15.73	13°	1.413	40.45	13°	1.696	57.28
13.5°	1.164	19.97	13°	1.451	43.39	12.5°	1.703	57.42
13.8°	1.191	22.63	13°	1.4865	45.71	13.7°	1.706	57.64
13.8°	1.225	25.86	13°	1.528	48.22	12°	1.708	57.74

Nach WRIGHT (*Chem. N.* **23**, 253; *J. B.* **1871**, 223):

% HJ	51.9	47.2	39.2	30.3	18.5	5.9
$D.^{15}$	1.708	1.551	1.442	1.297	1.175	1.053

Durch graphische Darst. wurde daraus eine Tabelle berechnet, aus der hervorgeht, daß keine Proportionalität zwischen Prozentgehalt und Zunahme der D. besteht. WRIGHT. Über die D. von HJ-Lsgg. s. auch W. PERKIN (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physikal.-Chem. Tabellen, Berlin* **1905**, S. 338)). — Ein Vol. W. löst bei 10^0 ungefähr 425 Vol. HJ. Für das Mol. Vol. von HJ + nH_2O gilt die Formel: $V = 18n + 35.5$. BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 679).

b) *Elektrochemisches.* — Über die Affinitätswirkung von HJ gegen Methyl- und Äthylacetat und über die Auflösung von Calciumoxalat in $^1/_{10}$n. und n. HJ s. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, 449; *J. B.* **1883**, 18). — Über die Ätherifikation von HJ und Äthylalkohol und die Beeinflussung derselben durch W. s. VILLIERS (*Compt. rend.* **90**, 1563; *J. B.* **1880**, 382). — Über das spez. Leitungsvermögen von wss. HJ s. F. KOHLRAUSCH (*Pogg.* **159**, 233; *Ergbd.* 8, 1; *J. B.* **1876**, 117). Wss. Lsgg. von HNO_3, HCl, HBr, HJ haben bei gleicher Molekülzahl in der Volumeinheit nahezu gleiches Leitvermögen. KOHLRAUSCH.

Molekulare Leitfähigkeit (m) *von wss. HJ für 1 g-Mol. in v Liter nach* OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 433):

v	2	4	8	16	32	64	128
m	80.4	83.2	84.9	86.4	87.6	88.7	89.4

v	256	512	1024	2048	4096
m	89.7	89.7	89.3	89.0	87.8

c) *Thermochemisches.* — Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von HJ durch Kohle ist 22000 cal., beim Lösen in W. 18902 cal. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 111). — Die Absorptionswärme von 1 Aeq. HJ in $700H_2O$ ist 19570 cal. BERTHELOT u. LONGUININE; 18900 cal. FAVRE u. SILBERMANN; 19210 THOMSON. Die Verdünnungswärme der Lsgg. von HJ wird durch die Formel ausgedrückt für $HJ + nH_2O : Q = \frac{11.74}{n}$ —500 cal. Bei Werten von n über 20 ist das zweite Glied wegzulassen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 679). — Die Bildungswärme für HJ + $4.5H_2O$ ist 17000 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 279). — HJ + $3H_2O$ (fl.) = $HJ.3H_2O$ (fl.) + 15600 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 435). — 1 Mol. HJ gibt bei der Absorption durch etwa 500 Mol. W. eine Wärmeentwicklung von 19207 cal. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **3**, (1883) 76; **2**, (1882) 34). — Während HBr und HJ eine fast gleichgroße Absorptionswärme besitzen (19936 und 19207 cal.), beträgt dieselbe für HCl 17314 cal. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, (1882) 39).

Verdünnungswärme nach THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **3**, (1883) 76):

n	$HJ.nH_2O, (300-n)H_2O$	HJ, nH_2O
2	6670 cal.	12540 cal.
3	4400 „	14810 „
5	1830 „	17380 „
10	630 „	18580 „
20	220 „	18990 „
50	70 „	19140 „
100	30 „	19180 „
500		19210 „

In der zweiten Spalte sind die Verdünnungswärmen für HJ-Lsgg. mit 2 bis 300 Mol. W. angegeben, in der dritten Spalte die Absorptionswärme des gasförmigen HJ für verschiedene Wassermengen, von 2 bis zu 500 Molekülen. THOMSEN.

Die Jodwasserstoffsäure ist einbasisch. Die *Avidität* ist (für HCl = 1) 0.79. (Vgl. S. 246 bei HBr.) THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **1**, (1882)

156). — *Neutralisationswärme* von HJ gegen NaOH (NaOHaq, HJaq): 13676 cal. s. THOMSEN (*Ber.* **4**, (1871) 106). — Bei der Einw. von HJ auf NaJ in wss. Lsg. findet eine geringe Wärmeabsorption statt. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **1**, (1882) 155). — Über Neutralisationswärmen von HJ s. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 604); FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 494).

d) *Sonstiges.* — Nach LONG (*Wied. Ann.* **9**, 613; *J. B.* **1880**, 73) ist das Leitungsvermögen 328, die *Diffusionsgeschwindigkeit* entspricht 994 diffundierten Molekülen. (Vgl. S. 246 bei HBr). — Über das *magnetische Drehungsvermögen* von HJ s. W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **55**. 68; *J. B.* **1889**, 327).

E. *Jodwasserstoffhydrate.* — Das bei möglichst vollständiger Sättigung von W. mit HJ anzunehmende Hydrat nähert sich der Formel $HJ,3H_2O$; es kristallisiert selbst bei —30° nicht. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 279). — Vgl. auch S. 319 unter D). — Nach von PICKERING (*Ber.* **26**, (1893) 2307) durchgeführten Gefrierpunktsbestimmungen von wss. HJ-Lsgg. hat eine Lsg. mit 78.33% HJ, entsprechend dem *Dihydrat* $HJ,2H_2O$ den Gefrierpunkt bei —48° und bildet strahlige, weiche Kristalle. Auf Zusatz von W. sinkt der Gefrierpunkt, bis eine Konzentration von 72 bis 73% erreicht ist. Das Maximum wird bei 70.4% HJ ($HJ,2.98H_2O$) erreicht, entsprechend dem *Trihydrat*, $HJ,3H_2O$; kleine, sandige Kristalle. Bei weiterer Verdünnung erhält man das *Tetrahydrat*, $HJ,4H_2O$; große, durchsichtige und sandige Kristalle. Außerdem dürfte noch ein Hydrat $HJ,17H_2O$ existieren. Die Schmelzpunkte der Hydrate sind: $HJ,2H_2O$ —43.0, $HJ,3H_2O$ —48.0°, $HJ,4H_2O$ —36.5°. PICKERING.

IV. Chemisches Verhalten. A. *Gasförmiger und wässeriger HJ.* 1. *Beim Erhitzen.* — Beim Erhitzen des HJ-Gases beginnt es bei 180° Zers. zu erleiden, kenntlich durch schwach violette Färbung; bis 440° nimmt dieselbe langsam, von da bis 700° schnell zu. Die Zers. ist um so stärker, je stärker der Druck; durch Platinschwamm wird sie befördert. HAUTEFEUILLE. — Die Dissoziation von HJ bei Überschuß eines der Elemente wurde bei 440° von LEMOINE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 34) untersucht. Vgl. S. 313, auch bei B. von HJ). — Die Vereinigung von Jod und H stellt sich als umkehrbare Reaktion dar. In höheren Tempp. wird einerseits aus den Elementen HJ gebildet, anderseits aber HJ in seine Bestandteile zerlegt. Das Massenverhältnis zwischen dem im Gleichgewichtszustande vorhandenen HJ und den Anteilen an unverbundenem Joddampf und H erwies sich als abhängig von der Temp., war aber das gleiche, ob es durch B. oder durch Zers. von HJ erreicht war. Der zeitliche Verlauf ergab sich in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. M. BODENSTEIN u. V. MEYER (*Ber.* **26**, (1893) 1146). Schon bei 100° (nicht erst 180°) ist eine geringe Rk. zwischen H und J zu konstatieren. Der Einfluß einer Druckveränderung auf das Gleichgewicht entspricht der Forderung des Massenwirkungsgesetzes. BODENSTEIN (*Ber.* **26**, (1893) 2603). — Die Gleichgewichtszustände für verschiedene Tempp. sind die folgenden:

Temp.	518°	448°	394°	350°	340°	320°	310°	290°
zers. HJ	0.2363	0.2143	0.1957	0.1763	0.1706	0.1601	0.1669	0.1637

Die Reaktionsgeschwidigkeit ist im hohen Grade von der Temp. abhängig. Die Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt durch gesteigerten Druck zu. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 56; **22**, (1897) 1). — Für eine Temperatursteigerung von 10° steigt die Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Rkk. bei 300° auf das 1.887fache, bei 500° auf das 1.534fache. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 295). S. auch BODENSTEIN u. GEIGER (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 70). — Vgl. HABER (*Thermodynamik technischer Gasreaktionen*, **1905**, S. 97 ff.). — Die Dissoziation

des HJ ist geringer, wenn dem HJ von vornherein H oder Joddampf beigemischt wird; dies steht in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. Durch die Dissoziation von HJ verändert sich das Gasvolumen nicht; denn 2 Mol. HJ geben wieder 2 Mol. (H_2 und J_2). Die durch Temperaturerhöhung erfolgende Zersetzung ist bimolekular, während die Zers. durch Licht unimolekular ist (vgl. unter 2). Vgl. auch HOLLEMANN (*Lehrb. d. unorgan. Chemie, Leipzig* **1906**, S. 75 ff.).

2. *Photochemische Zersetzung.* — Gasförmiger HJ bleibt in absoluter Dunkelheit, wenn er rein und luftfrei ist, ganz unverändert. Bei Einw. des vollen Sonnenlichtes findet nur langsame Zers. statt, welche nach 10 Tagen 0.24 und nach 32 Tagen 0.8 beträgt. Im roten und grünen Licht scheint die Zers. nicht stattzufinden, dagegen im violetten und blauen. Wss. Lsgg. von HJ, seien sie konzentriert oder verdünnt, zersetzen sich nicht in der Sonne, dagegen selbst in der Dunkelheit unter dem Einflusse der Luft. LEMOINE (*Compt. rend.* **85**, 144; *J. B.* **1877**, 194). S. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 143). — Nach BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 23) geht die photochemische Zers. des HJ-Gases unabhängig vom Drucke vor sich; dasselbe gilt von den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Die Reaktion verläuft in der Kälte monomolekular nach: HJ = H + J, bei 300° bis 500° aber bimolekular. (Vgl. unter 1). S. auch PINNOW (*Ber.* **34**, (1901) 2528). — Nach HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* **1892**, 188) setzen HJ (HCl, HBr) die Fluoreszenz des Chininbisulfats herab bzw. vernichten dieselbe. Das Chinin spielt dei der Fähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren, das Licht zu absorbieren, die Rolle eines Vermittlers. — Über den Einfluß verschiedener Säuren und Salze, von Chinin und Acridin auf die photochemische Zers. des HJ s. PINNOW.

3. *Zersetzung durch den elektrischen Strom.* — Durch den elektrischen Strom wird wss. HJ unter Wasserstoffentwicklung in HJO_3 verwandelt. RICHE (*Compt. rend.* **46**, 348; *J. B.* **1858**, 101). — S. auch FAVRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 890, 936, 971). Vgl. auch bei Jodaten. — Der elektrische Bogen erglänzt im HJ mit prachtvollem, blauviolettem Lichte, der gan ze Raum erfüllt sich sofort mit Joddämpfen, das Volumen wird trotz der Erwärmung erheblich geringer, während das freigewordene J sich an den Wandungen niederschlägt. B. LEPSIUS (*Ber.* **23**, (1890) 1642).

4. *Verhalten gegen Sauerstoff.* — Ein Gemenge von O und HJ-Gas verwandelt sich beim Durchleiten durch eine glühende Porzellanröhre in W. und Jod. GAY-LUSSAC. — Eine Mischung von 4 Vol. HJ-Gas und 1 Vol. O läßt sich entzünden und brennt mit roter Flamme: $2HJ + O = H_2O + J_2$. Gelöster HJ zersetzt sich unter dem Einflusse der Luft. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185, **16**, 442; *J. B.* **1878**, 110; *Compt. rend.* **127**, (1898) 795). — Bei der Einw. des Lichtes auf HJ bei Ggw. von O erfolgt auch Zers., wenn der HJ trocken ist. A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* **51**, 801; *J. B.* **1883**, 365). — Die wss. HJ wird unter dem Einfluß der Luft unter Ausscheidung von J zersetzt, so daß sich zunächst eine braune Lsg. von J in HJ bildet, die dann allmählich unter Ausscheidung schöner Jodkristalle zersetzt wird. (Vgl. S. 296, J, Darst.). — Die Zersetzung wird durch Radiumstrahlen beschleunigt. BELLINI u. VACCARI (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 57; *C.-B.* **1905** II, 1077). Ggw. von Kupferdrehspänen verhindert das Braunwerden und bewirkt Entfärbung der gebräunten Säure. Das entstehende CuJ löst sich nicht in der Säure. BÖTTGER (*Jacobsens chem.-techn. Repert.* 1868, 1, 121). Eingehende Versuche über die photochemische Oxydation von HJ wurden von J. PLOTNIKOW (*Z. physik. Chem.* **58**, 214; *C.-B.* **1907** I, 929) durchgeführt. Bei großem Überschuß von KJ und HCl im Verhältnis zum Sauerstoff erfolgte (bei Versuchen im Dunkeln) die Abnahme der Sauerstoffkonzentration mit der Zeit nach einer Reaktion erster Ordnung. $Cu^{\cdot\cdot}$ wirkt mäßig beschleunigend, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$ beschleunigen mit allmäh-

licher Abnahme ihrer Wirkung. Salpetrige Säure (KNO_2) wirkt sehr stark beschleunigend (noch in Konzentrationen von 0.00000006 n.), doch nimmt infolge Zers. der Säure diese katalytische Wirkung sehr schnell ab. Bei großem Überschusse von KJ und HCl erfolgt bei Versuchen im Licht (als Lichtquelle dient eine SCHOTT'sche Uviollampe) die Sauerstoffabnahme wie im Dunkeln nach der ersten Ordnung und ohne Induktionsstadium oder Nachwirkung; die Dunkelreaktion macht nur etwa 0.7 % der Lichtwirkung aus. Besonders wirksam für die Rk. sind die blauen Strahlen, während die violetten gar nicht zu wirken scheinen. Die Lichtabsorption der Reaktionsbestandteile oder des entstehenden J ist ohne Einfluß auf die Reaktion. Zusatz von Uranin, Uranylnitrat, Eosin, Stärke, aber auch von $CuSO_4$ (welches im Dunkeln beschleunigt) vermindern die Geschwindigkeit; Chininsulfat, Äsculin, $CHCl_3$ wirken beschleunigend. PLOTNIKOW.

5. *Gegen Wasserstoffperoxyd.* — Wss. H_2O_2 reagiert mit HJ unter B. von W. und Abscheidung von Jod. THÉNARD. (Vgl. S. 305 bei J und Bd. I, 1, S. 138). — Bei der Reaktion: $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + 2J$ findet eine Beschleunigung durch Zusatz von HCl statt; diese ist der Menge der Säure nicht proportional, sondern wächst mit dem Anfange der Reaktion schneller, gegen das Ende derselben langsamer als die Säuremenge. Die Beschleunigung ist von der Natur der Säure abhängig; die katalytische Wirkung der Säuren ist ihren Affinitätskoeffizienten proportional. MAGNANINI (*Gazz. chim. ital.* **21** I, 476; *J. B.* **1891**, 51). — Über die Wirkung von Stoffen, die nicht an der Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ direkt teilnehmen, und den Einfluß der Temp. s. HARCOURT u. ESSON (*Proc. Roy. Soc.* **58**, 108; *J. B.* **1895**, 387). Die Wirkung eines jeden Stoffes ist seiner Menge proportional und mit seiner Natur veränderlich. HCl und H_2SO_4 wirken beschleunigend. HARCOURT u. ESSON. — HJ wird durch H_2O_2 nicht momentan zu J oxydiert, sondern allmählich. $FeSO_4$, $CuSO_4$, Molybdäntrioxyd beschleunigen die Reaktion katalytisch. J. BRODE (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 257). S. auch W. MANCHOT u. O. WILHELMS (*Ber.* **34**, 2479; *C.-B.* **1901** II, 909). Vgl. auch S. 329, Jodide.

6. *Gegen verschiedene Stickstoffverbindungen.* — N_2O mit einem gleichen Volumen HJ gemischt, bildet zuerst weiße Nebel, die sich allmählich rötlich färben und dann kleine Jodkristalle absetzen. Auf dem Boden sammelt sich eine Fl., welche eine wss. Lsg. von J in HJ und etwas NH_3 enthält. Die Umsetzung erfolgt anscheinend nach: $N_2O + 10HJ = 2NH_4J + H_2O + 8J$. AUSTEN (*Am. Chem. J.* **11**, 270, 172; *J. B.* **1889**, 333). — Sd. konz. HJ-Lösung absorbiert langsam NO unter B. von NH_3 und Abscheidung von Jod. CHAPMAN (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 166; *J. B.* **1867**, 177). — NO_2, ebenso HNO_2 liefern mit HJ J, W. und Stickoxyd. GAY-LUSSAC. — Das bei der Oxydation von HJ durch HNO_2 gebildete NO bleibt in W. gelöst und oxydiert sich an der Luft wieder zu HNO_2, um dann von neuem J aus der HJ in Freiheit zu setzen. Bei Gegenwart von Stärkelösung erfolgt das Wiederblauwerden immer von der Oberfläche der Fl. aus, wird durch Schütteln oder Schlagen der Fl. beschleunigt und ist mithin Folge einer Oxydation durch den Luftsauerstoff. VOLHARD (*Ann.* **198**, (1879) 334. — Läßt man zu einer verd. wss. Lsg. von KJ und KNO_2 50 %ige wss. H_2SO_4 zutropfen, so erhält man reines NO nach: $HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$. L. W. WINKLER (*Ber.* **34**, 1408; *C.-B.* **1901** II, 4). — Über die Einw. von überschüssiger HNO_2 auf HJ s. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **17**, 1398; *C.-B.* **1904** II, 1482). — HNO_3 bildet mit HJ Jod, W. und NO. GAY-LUSSAC. Ebenso wirken N_2O_3 und N_2O_4. — Läßt man rauchende HNO_3 in einen mit HJ-Gas gefüllten Zylinder tropfen, so zerfällt das Gas mit roter Flamme unter Abscheidung von Jod. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 660). Läßt man zu HJ-Gas aus einer Spitze dampfförmige HNO_3 treten, so entsteht eine schöne, rote Flamme unter

Abscheidung von Jod. AUSTEN. — Die Reaktion zwischen HNO_3 und HJ läßt sich durch die Gleichung: $NO_3' + 2H^\cdot + 2J' = NO_2 + H_2O + 2J$ oder $N(OH)_5 + 2HJ = N(OH)_3 + H_2O + J_2$ wiedergeben. Durch Zusatz von Harnstoff wird die Rk. verlangsamt, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt mit Verminderung der Konz. der einzelnen reagierenden Stoffe ab. Ausgeschiedenes J verlangsamt die Umsetzung zwischen HNO_3 und HJ, doch tritt, nachdem die Hälfte oder ein Drittel des vorhandenen HJ zersetzt worden ist, eine erhebliche Vergrößerung der Geschwindigkeit ein. Gleichzeitig nimmt das Gemisch eine rotbraune Farbe an. Diese Erscheinungen hängen vermutlich mit der Erreichung eines Maximums in bezug auf den Gehalt an Trijodion zusammen. A. ECKSTÄDT (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 51).

7. *Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen; gegen Selen.* — Schwefel und Selen zersetzen das gasförmige HJ leicht bei gewöhnlicher Temp., die konz. wss. Säure beim Erhitzen. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 198; *J. B.* **1867**, 172). — Nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 110) reagieren trockener HJ und S selbst in der Kälte, schneller bei 100° und 500° nach: $2HJ + S_{(n+1)} = H_2S + J_2S_{(n)}$. — SO_2-Gas zers. sich mit HJ-Gas in W., Schwefel und Jod: $SO_2 + 4HJ = 2H_2O + S + 4J$. DUMAS. Nach SOUBEIRAN (*J. Pharm.* **13**, 421) wirken die trockenen Gase nicht aufeinander. Bei Gegenwart von W. wirken beide Säuren nicht aufeinander. DUMAS. Die beiden Säuren, in wss. Lsg. gemischt, bilden eine um so lebhafter gelbe Fl., je konzentrierter sie sind; dieselbe entfärbt sich an der Luft durch Verdunstung von J von oben nach unten; neuer Zusatz von SO_2 bewirkt wieder gelbe Färbung, doch immer schwächer, und endlich scheidet sich Schwefel ab. SALADIN (*J. chim. méd.* **7**, (1831) 528). — Die gelbe Färbung ist nach MENKE (*Chem. N.* **39**, 19; *J. B.* **1879**, 206) auf die B. einer wenig beständigen Verb. von S mit J (S_2J_2?) zurückzuführen. (Vgl. S. 306 bei Jod.) — Konz. H_2SO_4 gibt mit HJ-Gas oder mit konz. wss. Säure Jod, W. und SO_2: $H_2SO_4 + 2HJ = SO_2 + 2H_2O + J_2$, GAY-LUSSAC; bei Wasserzusatz entsteht wieder H_2SO_4 und HJ. SOUBEIRAN. — Konz. wss. HJ wird durch H_2SO_4 gelb, in der Hitze braunrot, unter Abscheidung von J und Entw. von Joddämpfen.

8. *Gegen die anderen Halogene und gegen Halogenverbindungen.* — Chlorgas in kleiner Menge zersetzt Jodwasserstoffgas zu HCl und Jod ($Cl + HJ = HCl + J$), in größerer zu HCl und Chlorjod: $4Cl + HJ = HCl + JCl_3$. GAY-LUSSAC. Wenig Chlorwasser färbt die Säure braunrot, mehr Chlorwasser entfärbt sie wieder. — Br mit Jodwasserstoffgas liefert unter Wärmeentwicklung Bromwasserstoffgas und Jod [oder Bromjod]. BALARD. — Unterchlorige Säure zers. sowohl die gasförmige, wie die wss. HJ. BALARD. — Über die Rk. zwischen wss. HJ und Chlorsäure bzw. Chloraten s. dort S. 147. Geschmolzenes $KClO_3$ entzündet sich im HJ-Gas und verbrennt mit roter Flamme unter Abscheidung von Jodkristallen. AUSTEN. — Beim Einleiten von gasförmigem HJ in S_2Cl_2 entwickelt sich HCl, zuerst unter Abscheidung von J und Jodschwefel (s. dort), dann unter B. von H_2S. HAUTEFEUILLE. — Mit $S_2O_5Cl_2$ reagiert HJ unter B. von SO_3, SO_2, HCl, J, $SO_2(OH)Cl$, H_2S und Schwefel. BESSON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 401). — Über die Rk. zwischen $HBrO_3$ und HJ s. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 127; MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 585); MAGNANINI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 377; **21** I, 476; *J. B.* **1890**, 74; **1891**, 51); NOYES (*Z. physik. Chem.* **19**, (1897) 599); BRODE (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 257); JUDSON u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **73**, 410; *J. B.* **1898**, 240); SCHILOW (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 513); NOYES u. SCOTT (*Z. physik. Chem.* **18**,

(1897) 118); H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082). (Näheres s. S. 263 u. 266, bei $HBrO_3$.) — Wss. Jodsäure und Perjodsäure bilden mit HJ Wasser und Jod. BALARD. — Über die Rk. zwischen HJ und HJO_3 s. LUTHER u. SAMMET (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 293). S. auch Jodide, Jodsäure, Jodate, Perjodate. — Über die Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf HJ s. SKRABAL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 550). (Vgl. S. 341, Unterjodige Säure.) — PCl_3 und $AsCl_3$ geben schon bei gewöhnlicher Temp. unter Erhitzung HCl und die entsprechenden Jodverbindungen. $TiCl_4$, $SiCl_4$, NH_4Cl und verschiedene Metallchloride setzen sich erst bei höherer Temp. mit HJ um. HAUTEFEUILLE. AgCl bildet mit konz. HJ unter Erwärmung AgJ und HCl. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **42**, 894; *J. B.* **1856**, 412).

9. *Gegen P und P_2O_5.* — Über die Einw. des P auf HJ s. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, (1880) 883). — HJ wird von P_2O_5 nicht absorbiert. BAYLEY u. FOWLER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 755).

10. *Gegen Metalle.* — Brennendes Mg in HJ-Gas eingeführt, brennt einen Augenblick weiter und erlischt hierauf. Ebenso verhält sich Natrium. AUSTEN. (Vgl. S. 326, Jodide.) — Über die Lösungsgeschwindigkeit von Mg in wss. HJ: KAJANDER (*Ber.* **13**, (1880) 2387); von bleihaltigem Zn: SPRING u. VAN AUBEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **11**, (1887) 505). — Über die Einw. von HJ auf Hg s. BAILEY u. FOWLER (*J. Chem. Soc.* **53**, 755; *J. B.* **1888**, 468). S. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 619). — Bei der Einw. von HJ auf Ag verbinden sich in 6 Tagen mit dem Ag 96.5 % des Jods. POTILITZIN (*Ber.* **13**, (1880) 2044). — Über die Einw. von wss. HJ auf Cr: DÖRING (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 393; *C.-B.* **1906** II, 10).

11. *Gegen verschiedene Salze.* — Über die Geschwindigkeit der Rk. zwischen HJ und Marmor s. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 173; **14**, 725; *J. B.* **1887**, 22, 25). — Die Löslichkeit von $BaSO_4$ in wss. HJ ist 1 : 6000. HASLAM (*Chem. N.* **53**, 87; *J. B.* **1886**, 1929). — HJ-Gas bildet aus Nitraten und Pyroarsenaten unter häufigen Explosionen die Jodide. E. F. SMITH u. F. L. MEYER (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 735; *J. B.* **1897**, 509). — Ferrisalze werden durch HJ unter Ausscheidung von J in Ferrosalze verwandelt. GAY-LUSSAC. Vgl. S. 330, Jodide.

12. *Gegen Peroxyde, Metallsäuren und Persalze.* — Mit den Metallperoxyden, z. B. Braunstein, Bleiperoxyd, bildet Jodwasserstoffsäure Jodid, W. und Jod: $PbO_2 + 4HJ = PbJ_2 + 2H_2O + J_2$. Chromsäure und Alkalichromate scheiden J aus, $KMnO_4$ bildet KJO_3. BERTHELOT. — Über die Rk. zwischen Chromsäure bzw. Chromaten und HJ s. auch OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 127); ZULKOWSKI (*J. prakt. Chem.* **103**, (1868) 362); CASSELMANN (*Ann.* **96**, (1855) 192); J. WAGNER (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 427); CRISMER (*Ber.* **17**, (1884) 642); SEUBERT u. CARSTENS (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 1106). Vgl. Näheres S. 331, Jodide. — Über die Einw. von Perschwefelsäure auf HJ: PRICE (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 477). Über die Rk. zwischen Kaliumpersulfat, HJ und phosphoriger Säure: FEDERLIN (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 565).

13. *Sonstiges.* — Rauchende HJ wirkt in der Hitze unter Jodausscheidung reduzierend auf viele organische Verbb. oder führt sie in wasserstoffreichere Verbb. über. BERTHELOT. — Wss. HJ bläut Stärkelösung bei Zusatz von konz. H_2SO_4 oder von wenig Br oder Cl oder deren Sauerstoffsäuren, von N_2O_3, N_2O_4 und HNO_3, Ferrisalzen und anderen oxydierend wirkenden Verbb.

B. *Flüssiger Jodwasserstoff.* — Cu, Hg werden angegriffen. FARADAY. — Von fl. HJ werden bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von H angegriffen: Ag, Hg, Cu, Sn, Fe, Al, Na, K und die entsprechenden Jodide gebildet.

Pb, Bi, Cd, As, Sb, Zn, Mg, Tl werden nicht angegriffen, ebenso nicht Na_2CO_3 und $CaCO_3$. CuO und MnO_2 werden in die Jodide verwandelt, Schwefel bildet H_2S und J, CS_2 wirkt nicht ein und mischt sich. Flüssiger HJ mischt sich in jedem Verhältnis mit W. Mit Cl tritt Explosion ein. SO_2 bildet H_2O, H_2S und plastischen Schwefel. NH_3 bildet NH_4J. Norris u. Cottrel (*Am. Chem. J.* **18**, 96; *J. B.* **1897**, 496). — Harze und Fette werden angegriffen. Faraday. — Äthyläther bildet mit fl. HJ die Verb. $(C_2H_5)_2O$,HJ mit dem Schmp. —18°. Mc. Intosh u. Archibald (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 154). Acetaldehyd bildet die Verb. $3CH_3CHO$,2HJ mit dem Schmp. —32°, Essigester die Verb. $CH_3COOC_2H_5$,HJ mit dem Schmp. —23°. Mc. Intosh (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 588; *C.-B.* **1906** II, 101).

V. Anwendung. — HJ wird, meist in wss. Lsg. als Reduktionsmittel verwendet, besonders in der organischen Synthese. Berthelot (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 103). S. auch Gräbe u. Liebermann (*Ber.* **1**, 49, 104, 186; *J. B.* **1868**, 393); Wreden (*Ber.* **5**, 608; *J. B.* **1872**, 356). Vgl. auch Lassar-Cohn (*Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, Spezieller Teil* **1907**, S. 1178 ff.). — Ferner dient HJ zur Darst. von Jodiden (s. dort).

VI. Physiologisches Verhalten. — Das HJ-Gas hat einen sehr sauren, dem HCl ähnlichen Geruch und wirkt beim Einatmen sehr erstickend.

VII. Jodide. — HJ ist eine einbasische starke Säure. Sie ist etwas schwächer als HCl und HBr. Avidität 0.79 (HCl : 1). Thomsen (*Thermochem. Untersuchungen* **1**, (1882) 156). Über die Neutralisationswärme von HJ vgl. bei HJ.

Ältere Literatur: P. Boullay. (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 337; *Schw.* **50**, (1827) 362; *N. Tr.* **16**, 1, 122; *Ausz. Pogg.* **11**, (1827) 99). — Berthemot. (*J. Pharm.* **14**, 610; *N. Tr.* **18**, 2, 113).

Übersicht: A. Normale Jodide, S. 326. — B. Saure Jodide, S. 333. — C. Doppeljodide, S. 333. — D. Andere Jodadditionsverbindungen, S. 334. — E. Physiologisches Verhalten der Jodide, S. 334. — F. Anwendung, S. 334.

A. *Normale Jodide.* a) *Vorkommen.* — Im Mineralreich in Wässern usw. vgl. S. 287 ff. bei J, Vorkommen.

b) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus J und Metallen.* — Beim Zusammenbringen des J mit dem Metall, oft schon bei gewöhnlicher Temp., wie beim Hg, unter Entw. von Wärme und bisweilen unter Feuererscheinung, wobei durch den Joddampf Violettfärbung auftritt. (Kalium, Natrium.) (Vgl. S. 307 bei J). — Über die thermischen Verhältnisse bei der Vereinigung von J mit den Metallen s. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 104).

2. *Aus J und Metalloxyden und -hydroxyden.* — Beim Leiten von Joddampf über in einer Röhre glühende Metalloxyde, deren Metalle, wie K, Na, Pb und Bi, größere Affinität gegen das J als gegen den O haben, welch' letzterer dabei als Gas ausgetrieben wird. S. auch das Turner'sche Verfahren zur Gewinnung von KJ aus KOH und J, vgl. Mohr (*Comment. zur preuß. Pharmakopöe* **1854** II, 46) und Dorvault (*Monographie des Jods, übersetzt von* Hartmann, *Leipzig* **1852**).

3. *Aus HJ und Metallen.* — Beim Zusammenbringen derjenigen Metalle mit HJ, die in der Affinität zum J den H übertreffen. Vgl. auch Potilitzin (*Ber.* **13**, (1880) 2044).

4. *Aus HJ und Metalloxyden.* — Beim Zusammenbringen von Metalloxyden mit HJ entstehen teils bei gewöhnlicher Temp., teils beim Erhitzen die betreffenden Jodide.

5. *Aus J und Baryumsulfid.* — Das von Mohr empfohlene Thévenot'sche Verfahren beruht auf der Einw. von J auf BaS und Zers. des gebildeten Baryumsalzes durch K_2SO_4. Vgl. Pfeiffer (*Handb. d. Kaliindustrie, Braunschweig* **1887**, S. 336).

6. *Aus J und Silberchlorid- oder -bromid.* — AgCl und AgBr werden durch Joddampf in die Jodide übergeführt. P. JULIUS (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 523).

7. *Aus Jodaten.* — Beim Erhitzen oder durch Reduktion. (Vgl. Jodate.) — Nach A. MÜNTZ (*Compt. rend.* **101**, 248; *J. B.* **1885**, 1874) werden Jodate mit Hilfe von Mikroorganismen des Bodens aber unter Abschluß der Luft in Jodide übergeführt. (Ebenso verhalten sich Bromate und Chlorate.)

8. *Aus HJ und Nitraten und anderen Salzen.* — Vgl. bei HJ, Chemisches Verhalten 11).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Sämtliche Jodide sind ohne metallisches Ansehen und zum Teil sehr schön gefärbt. — Mit der Zunahme des Mol.-Gew. ändert sich die Farbe in einer bestimmten Farbenskala von weiß nach schwarz. W. ACKROYD (*Chem. N.* 88, 217; *C.-B.* **1903** II, 1410). S. auch KASTLE (*Am. Chem. J.* **21**, 398; **23**, 500; *J. B.* **1899**, 411; *C.-B.* **1900** II, 154). — Das spez. Gew. der Jodide ist oft niedriger als das mittlere spez. Gew. ihrer Bestandteile. BOULLAY. — Die meisten Metalljodide lösen sich vollständig in W. (Jodide der Alkalimetalle, des Fe, Co, Ni). Einige zerfallen mit W. zu Oxyd und HJ (Sn) oder zu basischem Jodid und einer Lsg. von Metalljodid in wss. HJ (Sb, Te). Die meisten Jodide sind in W. leichter l. als die Bromide. — Werden die wss. Lsgg. der Jodide bei Luftabschluß eingedampft, so hinterbleiben meistens die trockenen Jodide, welche sich zum Teil schon vor der vollständigen Verjagung des W. kristallinisch ausscheiden; die Jodide der Erdalkalimetalle jedoch zerfallen beim Abdampfen in Hydroxyde und HJ. — Über die Viskosität der Alkalijodidlösungen s. A. SPRUNG (*N. Arch. phys. nat.* **53**, 112; *J. B.* **1875**, 38).

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Beim Erhitzen für sich bleiben die meisten Jodide unzersetzt; die Jodide des Au, Pt und Pd geben das J ab. — Die Alkalijodide sind in der Glühhitze flüchtiger als die Chloride. BUNSEN (*Ann.* **138**, 264; *J. B.* **1866**, 766). — In einer Atmosphäre von CO_2 bleibt geschmolzenes KJ vollständig unzersetzt. W. MERZ u. WEITH (*Ber.* **13**, 1475; *J. B.* **1880**, 224).

2. *Beim Erhitzen bei Ggw. von Sauerstoff oder Luft.* — Bei Luftzutritt geglüht, gehen die meisten Metalljodide unter Abgabe von J teilweise oder vollständig in Oxyde über, jedoch nicht die Jodide des K, Bi, Pb und des Silbers. H. DAVY. — Nach H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 230) werden beim Erhitzen der Jodide in Sauerstoff nur die Jodide des Ag und Hg gar nicht, KJ und NaJ teilweise, die übrigen vollständig zersetzt. — Leichter als KJ zersetzen sich die Erdalkalijodide. Bei Zusatz von wasserfreiem $CaCl_2$ zu geschmolzenem KJ wird bei Ggw. von Luft reichlich J entwickelt. Ähnlich wie $CaCl_2$ wirken Zusätze von $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MgSO_4$ und von anderen Salzen. MERZ u. WEITH — KJ absorbiert bei 400° bis 500° Sauerstoff unter B. eines basischen Kaliumjodats und von Polyjodid. Die wasserfreien Jodide des Ca, Ba, Li und Sr entwickeln in Übereinstimmung mit den thermochemischen Verhältnissen J. Ähnlich verhalten sich ZnJ_2 und CdJ_2. Trockenes MnJ_2 fängt im O Feuer und verbrennt unter Jodentwicklung zu Manganioxyd. Ähnlich verhalten sich die erwärmten Jodide des Sn und As. Der Dampf des AlJ_3 detoniert beim Mischen mit Sauerstoff. Eine ähnliche Beobachtung hat HAUTEFEUILLE beim TiJ_4 gemacht. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 101).

3. *Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom.* — Erhitzt man Metalljodide (auch -bromide und -chloride) im Rohr in einer Wasserstoffatmosphäre auf konstante Temp., so wird eine Reihe derselben unter B. von Halogenwasserstoff und Metall reduziert, und zwar ist die Rk. unter diesen Bedingungen eine begrenzte, so daß im Gleichgewichtszustande das System aus Metall,

Wasserstoff, Halogenwasserstoff und Metallhalogenid besteht. Die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffs beim Eintritt des Gleichgewichts ist um so größer, je geringer der ursprüngliche Druck in der Röhre war. AgJ und PbJ_2 wurden bei 700° bzw. Rotglut überhaupt nicht reduziert. A. JOUNIAUX (*Compt. rend.* **136**, 1003; *C.-B.* **1903** I, 1210). — CdJ_2 wird im H-Strom bei Rotglut zum kleinen Teil unter B. von HJ reduziert. BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, 1024; *J. B.* **1880**, 111).

4. *Gegen Chlor und Brom.* — Cl zersetzt die Jodide in der Glühhitze in Chloride und in J oder Chlorjod. H. DAVY. In gleicher Weise wirkt Br. Auch durch Chlorwasser (oder Bromwasser) wird J abgeschieden. — S. auch BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 101). KJ wird durch Chlorgas bei mäßiger Temp. quantitativ in KCl umgewandelt. F. W. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 386). — Leitet man über AgJ bei erhöhter Temp. einen Strom von Cl oder Br, so wird unter B. von AgCl bzw. AgBr das gesamte J frei. Eine ähnliche Zers. findet statt, wenn man frisch gefälltes AgJ mit Cl- oder Bromwasser übergießt. Durch HCl oder HBr wird AgJ nicht zersetzt. Vgl. ROSE-FINKENER (*Handb.* **1**, (1876) 737). Wird Chlorwasser in geringer Menge zu einer neutralen oder sauren Jodidlösung zugesetzt, so färbt sich die wss. Lsg. durch freiwerdendes J gelb oder braun, bei Ggw. von Stärkelösung blau. Wird Chlorwasser in so großer Menge zugesetzt, daß das vorhandene Metalljodid vollständig in Chlorid übergeht, so scheidet sich das J vollständig ab. Bei Zusatz eines Überschusses von Chlorwasser entsteht JCl_3 oder HJO_3; die Jodstärkereaktion tritt dann nicht mehr ein. Vgl. auch GORE (*Proc. Roy. Soc.* **45**, 440; *J. B.* **1889**, 186). (Vgl. auch bei JCl_3 und HJO_3, sowie S. 251 bei Br). — Zum Nachweis des J in den Jodiden wurde das Cl schon von GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* [1] **91**, (1814) 5) vorgeschlagen. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* 2, (1904) 311).

5. *Gegen Säuren.* — HCl-Gas zersetzt die Jodide in der Glühhitze in HJ und Chlorid. (Vgl. unter 4).) Über die Einw. von konz. HCl auf Jodidlösungen vgl. S. 331 unter 7). — Rote, rauchende Salpetersäure oder salpetrige Säure machen aus Jodidlösungen das J frei, ohne aber dasselbe zu HJO_3 zu oxydieren. Verdünnte, reine HNO_3 scheidet aus Jodidlösung kein J ab. (Bei Zusatz von etwas Zn erfolgt (infolge der B. von HNO_2) Abscheidung von Jod.) Vgl. ROSE-FINKENER (*Handb.* **1**, (1867) 739). — Konz. H_2SO_4 und HNO_3 (sowie $KHSO_4$) zersetzen beim Erhitzen sämtliche Jodide unter B. von J (welches in violetten Dämpfen entweicht und mit Stärkekleister befeuchtetes Papier bläut) und den entsprechenden Sulfaten oder Nitraten. Bei der HNO_3 entwickelt sich dabei N_2O_4 und bei H_2SO_4 (oder $KHSO_4$), SO_2, bisweilen auch H_2S. — Die Zers. durch konz. H_2SO_4 verläuft der Hauptsache nach: $2KJ + 3H_2SO_4 = 2KHSO_4 + J_2 + SO_2 + 2H_2O$. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* 2, (1904) 310). Über das Verhalten der Alkalijodide gegen konz. H_2SO_4 bei Ggw. von Cu-, Ni-, Fe-, Au-, Co-, Mn-, Zn-, Pt-, Hg-Salzen s. D. VITALI (*L'Orosi* **12**, 225; *J. B.* **1889**, 337). — Jodide mit konz. H_2SO_4 und CS_2 geschüttelt, färben diesen amethystrot. Vgl. auch DUPASQUIER (*J. Pharm.* 28, 218). — Geschmolzenes P_2O_5 oder HPO_3 zersetzen die Jodide unter stürmischer Jodentwicklung unter Flammenerscheinung, HPO_3 bewirkt auch B. von HJ. Kieselsäure und Borsäure bewirken bei Luftzutritt in der Hitze ebenfalls Zersetzung. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 513; *J. B.* **1849**, 252). — Aus Alkalijodiden wird beim Zusammenreiben mit Borsäure (oder mit NH_4NO_3) unter Luftzutritt oder beim Erhitzen damit in konz. wss. Lsg. J ausgeschieden. UBALDINI. — Wird KJ mit Quarz-

pulver gemischt und längere Zeit im Platintiegel auf Rotglut erhitzt, so ergibt sich ein Verlust von 48 bis 50% Jod. A. VOGEL (*Ber.* **17**, (1884) 309). (Vgl. auch unter 7).) — Über die Einw. von CO_2 auf KJ s. LEEDS (*Chem. N.* **40**, 38, 61; *J. B.* **1879**, 1036); PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **11**, 277; *J. B.* **1881**, 205). (Vgl. Jodate.)

6. *Gegen H_2O_2 und gegen Ozon.* — Ozon und H_2O_2 scheiden aus Jodidlösungen J ab. Bei der Einw. einer schwach angesäuerten H_2O_2-Lsg. auf KJ wird J frei, die Fl. nimmt eine alkalische Rk. an und entwickelt O. Wird die Fl. der Luft ausgesetzt, so verschwindet im Laufe eines Tages die alkalische Rk. und die Farbe des J nimmt ab. Zuerst wird das Jodid zu Perjodat oxydiert, welches dann mit dem Jodid weiter in Rk. tritt. (Vgl. Perjodate.) PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1705). — Nach BREDIG u. WALTON JR. (*Z. Elektrochem.* **9**, 114; *C.-B.* **1903** I, 754) wird durch Jodid die Zers. des H_2O_2 in W. und gasförmigen Sauerstoff katalytisch beschleunigt. Es bildet sich aber nicht, wie PÉCHARD angibt, Perjodat (und Jodat), sondern intermediär Hypojodit. Die Rk. nach: $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$ verläuft mit meßbarer, diejenige nach: $JO' + H_2O = J' + H_2O_2 + O_2$ mit unmeßbar großer Geschwindigkeit. — Nach WALTON JR. (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 185) zersetzen sämtliche l. Jodide H_2O_2 unter Entw. von Sauerstoff. Die Rk. mit KJ, NaJ, NH_4J, CdJ_2 ist von erster Ordnung, die Geschwindigkeit der Rk., außer bei CdJ_2, der Konzentration des Jodids proportional. Stoffe, die mit Jodionen Komplexe bilden, wie J_2, HgJ_2, erniedrigen die Geschwindigkeit. Bei der B. des Hypojodits, dessen Menge sehr gering ist, wird die Fl. alkal., bei Zusatz von NH_4J tritt Geruch nach NH_3 auf. Die Geschwindigkeit der katalytischen Rk. verdoppelt sich ungefähr für je 10^0 Temperaturerhöhung. Das Jodion wirkt als „Überträger“, es bildet ein Zwischenprodukt, wird aber sofort regeneriert. WALTON nennt die Rk. eine „zirkuläre“ oder „Ionenübertragungskatalyse“. — Die von SCHÖNBEIN angegebene Einw. von H_2O_2 auf $FeSO_4$ bei Ggw. von KJ in neutraler Lsg. ist keine katalytische, sondern der scheinbar katalysierende Stoff wird verbraucht. Ferrihydroxyd (oder basisches Ferrisulfat) scheidet sich aus, und damit erreicht die Jodabscheidung ihr Ende. Das intermediäre Eisenperoxyd, welches sich bildet, liegt höher als FeO_2, und zwar werden auf 1 Fe''-Atom 2 Äquivalente O zur Oxydation von KJ verbraucht. Da noch 1 Äquivalent O für den Übergang von FeO in Fe_2O_3 hinzukommt, ergibt sich für das Peroxyd die Formel Fe_2O_5 oder ein Perjodid FeJ_5. Statt der B. eines Eisenperoxyds kann man auch Anlagerung von H_2O_2 an FeO oder Fe_2O_3 annehmen, doch bedarf es dann noch der speziellen Hypothese, daß das angelagerte H_2O_2 besonders befähigt sei, J in Freiheit zu setzen. Die zwischen H_2O_2, Eisensalz und KJ in saurer Lsg. verlaufende Rk. ist eine katalytische. Die Jodabscheidung wird in saurer Lsg. verzögert, und zwar beruht die verzögernde Wirkung der freien Säure darauf, daß diese die Oxydation der Ferroverbindung, sowie auch die Anlagerung von O oder H_2O_2 an die Ferriverbindung verlangsamt. W. MANCHOT u. O. WILHELMS (*Ber.* **34**, 2479: *C.-B.* **1901** II, 909). — Die Rk. nach: $OJ' + H_2O_2 = H_2O + J' + O_2$ verläuft so schnell, daß die sonst leicht eintretende Rk. nach: $3OJ' = JO_3' + 2J'$ nicht zustande kommen kann. BRODE (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 208). S. auch SCHÖNE (*Ann.* **195**, (1879) 228; *Ber.* **13**, (1880) 627); KINGZETT (*Chem. N.* **43**, (1881) 161, 278); BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 330); BREDIG (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 368); M. TRAUBE (*Ber.* **17**, (1884) 1062); BODLÄNDER (*Über langsame Verbrennung, Stuttgart* **1899**, S. 437). Vgl. auch S. 323 bei HJ und Bd. I, Abt. 1, S. 138, 139. — Nach FERRIÈRE (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1106) soll Ae. aus einer Jodidlösung Jod frei machen. Dies trifft aber zweifellos nur für peroxydhaltigen Ae. zu. Vgl. H. DITZ (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 575). — Bei der Einw. von Ozon auf eine neutrale Lsg. von KJ findet eine intermediäre B. von K_2O_2 (oder K_2O_4) und Zers. dieses durch J unter Entbindung von molekularem O statt. O. BRUNCK (*Ber.* **33**, (1900) 1832). — Nach PÉCHARD

(*Compt. rend.* **130**, (1900) 1705) findet bei der Einw. von Ozon auf KJ zunächst B. von KJO_4 statt, welches dann mit KJ unter Jodabscheidung reagiert. — Nach K. GARZAROLLI-THURNLACKH (*Ber. Wien. Akad.* **110** IIb, 787; *C.-B.* **1901** II, 1141) enthält eine konz. Lsg. von KJ fünf Minuten nach der Vermischung mit Ozon freies J, KOH, Hypojodit, Jodat und Perjodat. Das Hypojodit verschwindet nach längerer Zeit vollständig, das Perjodat zum größten Teil, die Menge des Jodats nimmt zu und größere Mengen von J und KOH bleiben erhalten. Die bei der Einw. von Ozon auf KJ gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Oxyd des Jod. — Bei der Einw. von Ozon auf saure KJ-Lsgg. tritt B. von H_2O_2 auf. LADENBURG u. QUASIG (*Ber.* **34**, (1901) 1148). Die B. von H_2O_2 konnte auch von TREADWELL u. ANNELER (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1905) 86; *C.-B.* **1906** I, 159) mit Titansulfat nachgewiesen werden. Vgl. auch Bd. I, 1, S. 43. — Über die Untersuchung des Oxydationsvermögens der Luft auf ein Gemisch von KJ und Kaliumarsenit (durch den Ozongehalt der Luft) s. R. LESPIEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 616; *C.-B.* **1906** II, 1137). Vgl. auch DE THIERRY (*Compt. rend.* **124**, 460; *C.-B.* **1897** I, 790).

7. *Gegen andere Oxydationsmittel.* — Die Alkalijodide werden auf trockenem Wege zersetzt, teilweise schon in der Kälte durch H_3AsO_4, CrO_3, K_2CrO_4, MoO_3, WO_3, $FeCl_3$ und andere Ferrisalze, K_3FeCy_6, Cuprisalze; bei höherer Temp. durch Antimonpentoxyd, Zinndioxyd, Titandioxyd, Urantrioxyd. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **78**, 513; *J. B.* **1849**, 252). — Konz. H_2SO_4 oder $KHSO_4$ mit MnO_2, PbO_2 oder K_2CrO_4 bewirken dieselbe Zers. wie H_2SO_4 (vgl. unter 5)), aber ohne Entw. von SO_2. — Durch Erhitzen mit MnO_2, Pb_3O_4, PbO_2, CuO, Fe_2O_3 wird das J ausgetrieben. DOVERI u. STEFFANELLI (*Cimento* **6**, 289; *J. B.* **1857**, 123). — Über die jodometrische Bestimmung von Peroxyden s. G. TOPF (*Z. anal. Chem.* **26**, 296; *J. B.* **1887**, 2390), der die Methode von DIEHL (1882) beruhend auf der Einw. von KJ und Essigsäure bei Weldonschlamm, PbO_2 und Pb_3O_4 (nicht aber bei Braunstein) brauchbar fand. — Aus Jodidlösung erfolgt die Abscheidung von J, wenn die Lsg. neben HCl ein Stanni-, Ferri- oder Cuprisalz oder ein Chromat enthält. (Vgl. auch bei HJ.) — Gießt man die Lsg. eines Alkalinitrits in eine durch H_2SO_4 angesäuerte Jodidlösung, so wird J in Freiheit gesetzt nach: $2KJ + 4H_2SO_4 + 2KNO_2 = 4KHSO_4 + 2H_2O + 2NO + J_2$. — Über die jodometrische Bestimmung der salpetrigen Säure s. H. LEGLER (*Pharm. C.-H.* **46**, 181; *C.-B.* **1905** I, 1048). — Die Einw. von $FeCl_3$ auf KJ (oder HJ) hängt von der Zeitdauer, den Massen der reagierenden Stoffe, der Verdünnung und der Temp. ab. Das Ergebnis der Einw. wird durch zwei entgegengesetzte Rkk. begrenzt, deren jeweiliger Verlauf von den Versuchsbedingungen abhängt: I. $FeCl_3 + KJ = FeCl_2J + KCl$; $FeCl_2J = FeCl_2 + J$. — II. $FeCl_2 + J = FeCl_2J$; $FeCl_2J + KCl = FeCl_3 + J$. SEUBERT u. DORRER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 339, 411). — Die im Endzustand vorhandene Menge freies J ist für alle Metalljodide nahezu gleich. AlJ_3 ist das einzige Jodid (neben HJ), welches im Überschusse die theoretische Menge J entwickeln läßt. SEUBERT u. GAAB (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 212). — Bei der Einw. von Ferrisulfat auf KJ oder HJ ist der Reaktionsverlauf wesentlich langsamer als beim $FeCl_3$. Selbst bei sehr großem Überschusse an KJ (50 Mol.) ist die theoretische Jodmenge nicht erreicht; sie beträgt dann beim Ferrisulfat 97.9%, beim Chlorid 96.6%. Bei überschüssigem Ferrisulfat war die Rk. erst bei Zusatz von 40 Mol. Ferrisulfat vollständig. Aus HJ wird das J schneller abgeschieden. SEUBERT u. ROHRER (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 136). — Ferriacetat und KJ wirken weder in neutraler noch in essigsaurer Lsg. unter Abscheidung von J aufeinander. Bei Zusatz von HCl oder H_2SO_4 werden beim Verhältnis von 3 Äq. der genannten Säuren mit der Zeit annähernd die gleichen Mengen J frei, wie bei Anwendung der gleichen Menge Chlorid oder Sulfat. Bei zunehmendem Überschuß an HJ verschwindet

aber dieser Unterschied. SEUBERT u. ROHRER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 393). — Die Resultate der Untersuchung von SEUBERT und seinen Mitarbeitern wurden von F. W. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 165) vom Standpunkte der Theorie der Elektrolyte aus zusammengefaßt. Die zur Jodausscheidung führende Rk. zwischen Ferrisalzen und Jodiden ist: $Fe^{\cdots} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$. Hiernach müssen alle Umstände, welche der B. der Ionen $Fe^{\cdots}$ und J' förderlich sind, auch die Jodabscheidung begünstigen, während Umstände, welche die B. dieser Ionen behindern, auch die Jodabscheidung zurückdrängen müssen. So zeigt AlJ_3 wegen der relativ weitgehenden Hydrolyse eine Abweichung nach der einen, CdJ_2 und ZnJ_2 wegen der bekannten Neigung zur B. komplexer Ionen eine Abweichung nach der anderen Seite hin. Von großem Einflusse ist eine Hydrolyse der Ferrisalze. Deshalb begünstigt alles, was die Hydrolyse zurückdrängt, wie Einführung von H-Ionen (Zusatz von Säuren), die Jodabscheidung, während Umstände, welche die Hydrolyse begünstigen, wie starke Verdünnung, Ggw. von H-Ionen verbrauchenden Anionen (schwache Säuren usw. die Jodabscheidung erschweren, ja sogar praktisch gleich Null machen. KÜSTER. — S. auch CARNEGIE (*Chem. N.* **60**, 87; *J. B.* **1889**, 2396). — Über die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Rk. zwischen $K_3Fe(CN)_6$ und KJ in neutraler wss. Lsg. s. DONNAU u. LE ROSIGNOL (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 120; *C.-B.* **1903** I, 1204). — Über die jodometrische Bestimmung von Vanadinpentoxyd in Vanadinerz s. HETT u. GILBERT (*Z. öffentl. Chem.* **23**, 265; *C.-B.* **1906** II, 913). — Über die Rk. zwischen Chromsäure, Chromaten und KJ s. auch bei HJ. — Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation von KJ durch Chromsäure ist nahezu proportional der Konzentration des Bichromats und dem Quadrate der Konzentration der Säure. DELURY (*J. of Phys. Chem.* 7, 239; *C.-B.* **1903** II, 181). — Die Rk. zwischen Chromat und Jodid ist in bezug auf Chromsäure erster Ordnung; es beteiligt sich also zunächst nur ein Mol. CrO_3 am Umsatz. Auch für die Jodionen ergab sich eine Rk. erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Rk. ist auch von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig. Als einfachste Formulierung der Rk. konnte B. von $HCrO_3J$ angenommen werden nach: $CrO_3 + H^{\cdot} + J' = CrO_2(J)(OH)$. K. SEUBERT u. J. CARSTENS (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 53). — Über die Induktion der Rk. zwischen CrO_3 und HJ durch As_2O_3 s. DE LURY (*J. of Phys. Chem.* **11**, 54: *C.-B.* **1907** I, 1484). — Über die Rk. zwischen KJ und $K_2Cr_2O_7$ s. auch J. H. DAVIES u. PERMAN (*Chem. N.* **93**, 225; *C.-B.* **1906** II, 459). — Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 erhitzt, geben die Jodide (auch AgJ) Jodsäure. MACNAIR (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 1051). — Jodide werden in alkalischer Lsg. durch $KMnO_4$ zu Jodat oxydiert; Na_2O_2 ist auf Jodide (und Jodate) ohne Einw. LONGI u. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* **28** I, 325; *J. B.* **1898**, 390). — In saurer Lsg. werden die Jodide durch $KMnO_4$ unter Entw. von J zersetzt; in neutraler oder alkalischer Lsg. entsteht Jodat: $10KJ + 2KMnO_4 + 16HCl = 5J_2 + 12KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$; $KJ + 2KMnO_4 + H_2O = KJO_3 + 2MnO_2 + 2KOH$. Bei Anwesenheit von Alkalikarbonat ist die B. von Jodat quantitativ. Vgl. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* 2, (1904) 311). S. auch unter VIII. Analytisches. — Über die Einw. von H_3AsO_4 auf KJ bei Ggw. von HCl s. L. ROSENTHALER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 596). — Über die Einw. von Persulfaten auf Jodide s. DITTRICH u. BOLLENBACH (*Ber.* **38**, (1905) 747); H. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22**, 388; *C.-B.* **1901** I, 558); G. ALLARD (*J. Pharm. Chim.* [6] **14**, 506; *C.-B.* **1902** I, 66); PRICE (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 474); B. MERCK (*Pharm. Ztg.* **50**, 1022; *C.-B.* **1906** I, 397). — Über die Einw. von konz. HCl auf KJ bei Ggw. von Luftsauerstoff s. Bd. II, S. 119 bei KJ. Vgl. auch H. DITZ u. KNÖPFELMACHER (*Z. angew. Chem.* **12**, (1899) 1195,

1217); Kolb u. Davidson (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1883); H. Ditz (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1516). — Über die Einw. von HOCl auf KJ: E. u. B. Klimenko (*J. russ. phys. Ges.* **27**, (1895) 249; *J. B.* **1895**, 513; **1896**, 360); Seliwanoff (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 553; *J. B.* **1895**, 513). (Vgl. Bd. I, 1, S. 124). — Über die Einw. von Chloraten, Bromaten, Jodaten (Perjodaten) auf Jodide bei Ggw. von Säuren: H. Ditz u. Knöpfelmacher; H. Ditz u. Margosches (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082). Vgl. Bd. I, 1, S. 147, 263, 266 und bei Jodaten und Perjodaten. — Über die Einw. von ClO_2 auf Jodide s. S. 136.

8. *Bei der Einwirkung des Lichtes.* — Die Wirkung verschiedener Lichtquellen auf einige Jodide für sich allein und bei Gegenwart von Säuren wurde von A. R. Leeds (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, 1017; *J. B.* **1879**, 182) untersucht. (Vgl. bei NH_4J.) — Eine wss. Lsg. eines Jodids, welche mit etwas HCl oder H_2SO_4 versetzt ist, scheidet nur dann J aus, wenn die Lsg. freien O enthält; dies gilt für Lsgg. sowohl im Dunkeln, als im hellsten Sonnenlicht, für Lsgg. von gewöhnlicher Temp., als auch solche bei 105°. Die im Lichte ausgeschiedene Jodmenge ist proportional der Konz. und der Expositionszeit. Bei konstanter aktinischer Energie stehen die ausgeschiedenen Jodmengen in einem bestimmten Verhältnis, welches bedingt ist durch die Natur der in Lsg. befindlichen Basen und Säuren. Ist genügend O zugegen, so erfolgt die Zers. nach: $4KJ + 2H_2SO_4 + O_2 = 2K_2SO_4 + 2H_2O + 2J_2$. Leeds (*J. Am. Chem. Soc.* 2; *Chem. N.* **42**, 147; *J. B.* **1880**, 188, 235). — S. auch Blunt (*Analyst* **1880**, 79; *J. B.* **1880**, 1138); Rideal (*Chem. N.* **70**, 90; *J. B.* **1894**, 195); Pinnow (*Ber.* **34**, (1901) 2528); Eschbaum (*Deutsche Chem. Ztg.* **12**, 64; *J. B.* **1897**, 497). — Über die Zers. der Jodidlösungen durch Licht bei Gegenwart von Cellulose s. Berridge (*Chem. N.* **72**, 175; *J. B.* **1895**, 516; *Wied. Ann. Beibl.* **20**, 778; *J. B.* **1896**, 78). — Mit KJ-Lsg. getränktes Papier wird im Lichte nur gebräunt, wenn es feucht wird und O zugegen ist. R. E. Hughes (*Phil. Mag.* **35**, 531; *J. B.* **1893**, 234). — Über die Einw. von altem Filtrierpapier auf jodatfreies KJ s. auch Mallinckrodt jr. u. Stull (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1029; *C.-B.* **1904** II, 1066). — Die durch ultraviolettes Licht aus KJ-Lsg. in Freiheit gesetzte Jodmenge ist nur sehr gering. Sie entspricht bei 10 Minuten langer Expositionsdauer von 3 ccm 2-n. KJ-Lsg. nur 0.15 ccm $^1/_{1000}$-n. Jodlösung (bei 18°). Die gleichen Resultate wurden bei Lsgg. von NaJ, LiJ, BaJ_2, CaJ_2 und ZnJ_2 erhalten. W. H. Ross (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 786; *C.-B.* **1906** II, 488). — Über die durch den Einfluß von Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen von KJ und NaJ und anderen Alkalihalogeniden s. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt (*Wied. Ann.* **64**, 78; *J. B.* 1898, 148).

9. *Bei der Elektrolyse.* — Vgl. bei J, Darst. und bei den Jodaten.

10. *Sonstiges.* — Beim Erhitzen mit $CaSO_4$ geben die Alkalijodide Alkalisulfate und freies Calciumoxyd. Doveri u. Stefanelli. — Durch Erhitzen mit verschiedenen NH_4-, K-, Na-, Ca- und Mg-Salzen verlieren die Alkalimetalle Jod. Ubaldini (*Cimento* **9**, 186; *J. B.* **1859**, 96). (Vgl. auch unter 2).) — Über die wechselseitige Umsetzung von Chloriden und Jodiden im geschmolzenen Zustande: N. u. W. Beketoff (*Bull. Acad. Pétersb.* **18**, 183; *C.-B.* **1904** II, 562). — Über die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle (z. B. HgO) mit den wss. Lsgg. von Alkalijodiden: W. Bersch (*Z. physik. Chem.* **8**, 383; *J. B.* **1891**, 54). — Die neutralen und sauren Jodidlösungen geben mit $AgNO_3$-Lsg. einen hellgelben Niederschlag von AgJ, unl. in verd. Säuren, fast unl. in NH_3, wobei es in ammoniakhaltiges weißes AgJ übergeht; unl. in Ammoniumkarbonaten, ll. in KCN und $Na_2S_2O_3$. Das AgJ ist schmelzbar, wird beim Erhitzen im H-Strom nicht reduziert, wohl aber auf nassem Wege durch Cd oder Zn nach: $2AgJ + Zn$

$= 2Ag + ZnJ_2$. Bei schnellem Zusatz eines geringen Überschusses von $HgNO_3$ zu Jodidlösungen entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von HgJ, der von überschüssigem KJ unter B. von K_2HgJ_4 und Abscheidung von Hg zersetzt wird. Tl_2SO_4 erzeugt einen gelben Niederschlag von TlJ, in W. fast unl., in NH_3 unl. Durch $PdCl_2$ oder $Pd(NO_3)_2$ wird aus Jodidlösungen braunschwarzes PdJ_2 gefällt, unl. in W. und in verdünnten Säuren. Jodidlösungen fällen Wismutsalze braun, Bleisalze pomeranzengelb, Cuprosalze (oder Cuprisalze bei Zusatz von SO_2, $NaHSO_3$ oder $FeSO_4$) schmutzigweiß, Merkurisalze scharlachrot, Aurisalze zitronengelb, Platinisalze nach vorangehender, dunkelbrauner Färbung braun. Vgl. auch Koninck - Meineke.

Sämtliche Jodide, wie überhaupt die jodhaltigen Substanzen geben beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten Alkalijodide. — Eine mit CuO gesättigte Phosphorsalzperle färbt bei Zusatz eines Jodids die Lötrohrflamme schön grün. Berzelius. — Wenn man die Lsg. eines Jodids mit Kleister übergießt, in erstere den —Pol, in letzteren den +Pol einer kleinen Voltaschen Batterie leitet, erfolgt Bläuung des Stärkemehls in der Nähe des + Drahtes, selbst wenn die Fl. viel mehr Bromid und Chlorid als Jodid gelöst enthält. Steinberg (*J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 388). — Enthält die wss. Lsg. eines Jodids nur $^1/_{10000}$ J, so färbt sie bei Zusatz von Königswasser verd. Stärkekleister noch stark blau; bei $^1/_{100000}$ Jod ist der Nd. violett, $^1/_{200000}$ rosenrot und bei $^1/_{500000}$ zeigt sich erst nach einigen Stunden eine blaßrosenrote Färbung. Harting (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 46). — Enthält die Lsg. zugleich viel Chlorid, so läßt sich die blaue Färbung des Stärkemehls schwierig erhalten, weil sich Chlorjod bildet; hier empfiehlt sich eine Auflösung von Stärkemehl in wenig kochender verd. H_2SO_4, der Lsg. des Jodids zugefügt, wozu dann unter Schütteln Chlorwasser in sehr kleiner Menge gefügt wird. Berzelius. — Zur Erkennung sehr geringer Mengen eines wss. Jodids wendet man statt Cl zweckmäßiger $FeCl_3$ an, welches man mit der Fl. erhitzt, oder man leitet nach Grange (*Compt. rend.* **33**, 627; *J. B.* **1851**, 619) einige Blasen salpetersäurefreien Stickstoffdioxyds in die zu untersuchende Fl.; oder man vermischt mit Stärkekleister, säuert mit HNO_3 an und setzt KNO_2 zu. Price (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, 155; *J. B.* **1851**, 620). — Statt des Stärkekleisters dient zur Erkennung auch Schütteln der in geeigneter Weise mit einem der obigen jodausscheidenden Mittel behandelten Fl. mit CS_2, $CHCl_3$, Benzol, welche das J aufnehmen und durch violette oder rötliche Färbung erkennen lassen oder, wenn größere Mengen sehr verd. Fl. zu untersuchen sind, zur Konz. des Jodgehalts dienen, indem man ihnen durch Schütteln mit wss. Alkalilauge das J entzieht; die dadurch erhaltene, nötigenfalls durch Abdampfen konz. Lsg. prüft man dann durch Zusatz von Säure und Stärkekleister auf einen Jodgehalt. (Vgl. S. 311 über die Indikatoren in der Jodometrie.) — Die Alkalisalze organischer Säuren hindern die Abscheidung von J durch Oxydationsmittel (KNO_2 oder KJO_3 und verd. Säuren). Meissner (*Unters. über den Sauerstoff, Hannover* **1863**, 244; *J. B.* **1863**, 153). Vgl. auch Ditz u. Margosches (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082; *Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1191) und bei „Jodate, Chemisches Verhalten".

B. *Saure Jodide.* — Vgl. Chloride, S. 110, Bromide, S. 254. — Bisher dargestellte Jodosäuren nach Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 202):

SnJ_2,HJ	$BiJ_3,HJ,4H_2O$	$PtJ_4,2HJ,9H_2O$
$PbJ_2,HJ,5H_2O$		$TeJ_4,HJ,8H_2O$

Der Säure TeJ_4,HJ entsprechen keine Salze. Pfeiffer.

Über SnJ_2,HJ s. Young (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 851; *C.-B.* **1898** I, 89); über $PbJ_2,HJ,5H_2O$ s. Guyot (*J. chim. méd.* **12**, (1836) 247); Berthelot (*Compt. rend.* **91**, 1024; *J. B.* **1880**, 111); über $BiJ_3,HJ,4H_2O$ s. Arppe (*Pogg.* **64**, (1845) 237); über $PtJ_4,2HJ,9H_2O$ s. Topsoë (*N. Arch. phys. nat.* **38**, 207; *C.-B.* **1870**, 683); über $TeJ_4,HJ,8H_2O$ s. Metzner (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1448). Vgl. Pfeiffer. — Über ein Silberjodid-Jodhydrat s Berthelot.

C. *Doppeljodide.* — Vgl. S. 30, 111 und 254.

Tabelle der Jodosalztypen nach Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 232):

I	I	II	II	II	II	II	II	II	II	II
Cu	Ag	Mg	Zn	Cd	Hg	Sn	Pb	Co	Ir	Pt
CuJ_2M	AgJ_2M	MgJ_3M	ZnJ_3M	CdJ_3M	HgJ_3M	SnJ_3M	PbJ_3M			PtJ_3M
	AgJ_3M_2		ZnJ_4M_2	CdJ_4M_2	HgJ_4M_2		PbJ_4M_2	CoJ_4M_2	IrJ_4M_2	
	Ag_2J_3M		ZnJ_5M_3	CdJ_5M_3	HgJ_5M_3					
					Hg_2J_5M		$Pb_3J_{10}M_4$			
					$Hg_3J_8M_2$					
					$Hg_3J_{10}M_4$					

III	III	III	III	III	III	III
Al	Tl	As	Sb	Bi	Au	Ir
AlJ_4M	TlJ_4M	AsJ_4M	SbJ_4M	BiJ_4M	AuJ_4M	
				BiJ_5M_2		
				BiJ_6M_3		IrJ_6M_3
	TlJ_8M_5	$As_2J_9M_3$	SbJ_7M_4	BiJ_7M_4		
	$Tl_2J_9M_3$		Sb_2J_7M	$Bi_2J_9M_3$		
			$Sb_2J_9M_3$	$Bi_3J_{11}M_2$		
			$Sb_4J_{15}M_3$	$Bi_3J_{13}M_4$		
				$Bi_3J_{14}M_5$		
				$Bi_5J_{21}M_6$		

IV	IV	IV	IV
Pb	Te	Ir	Pt
	TeJ_5M		
PbJ_6M_2	TeJ_6M_2	IrJ_6M_2	PtJ_6M_2

Literaturübersicht sämtlicher (bis 1902) bekannter Joddoppelsalze s. P. Pfeiffer (*Habilitationsschrift, Zürich* **1902**). S. auch H. L. Wells (*Am. Chem. J.* **26**, 389; *C.-B.* **1901** II, 1326).

D. *Andere Jodadditionsverbindungen.* — Ähnlich wie bei den Chloriden und Bromiden (vgl. S. 115 u. 255) entstehen auch durch gleichzeitige Anlagerung verschiedener Moleküle Jodidverbindungen höherer Ordnung, ebenso existieren Halogenosalze, deren Säureradikale neben J, Br oder Cl enthalten, sowie Doppelverbindungen von Jodiden mit Cyaniden, Rhodaniden, Nitriten usw. Vgl. Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 78 ff.). Viele Jodide absorbieren NH_3 nach bestimmten Verhältnissen. Einige Metalle bilden Verbb. mit J und O, Oxyjodide (Sb, Te), und mit J und S (Bi, Sn). — Über *Fluojodide* des Ca und Sr: Defacqz (*Compt. rend.* **138**, 197; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, 337; *C.-B.* **1904** I, 631, 919). — Über die Verbb. $(SbFl_5)_2J$ und $(SbFl_5)J$: Ruff, Graf, Heller u. Knoch (*Ber.* **39**, (1907) 4310). — Über Verbb. von Jodiden mit SO_2: Péchard (*Compt. rend.* **130**, 1188; *C.-B.* **1900** I, 1198). Vgl. auch S. 306 bei J, Chemisches Verhalten.

E. *Physiologische Wirkung der Jodide.* — Absorption löslicher Jodide vom Boden: Suzuki (*Bull. of the Coll. of Agric. Tokio* **5**, 519; *C.-B.* **1903** II, 585). — Reizwirkung von KJ auf Pflanzen (Sesam und Spinat): Aso u. Suzuki (*Bull. of the Coll. of Agric. Tokio* **6**, 159; *C.-B.* **1904** II, 50); Uchiyama (*Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan.* **1**, 35; *C.-B.* **1906** I, 1799). S. auch Suzuki (*Bull. of the Coll. of Agric. Tokio* **5**, 199; *C.-B.* **1902** II, 1331); Suzuki u. Aso (*Bull. of the Coll. of Agric. Tokio* **5**, 473; *C.-B.* **1903** II, 585). — Absorption von Jodiden durch die menschliche Haut: Gallard (*Compt. rend.* **130**, (1900) 856); Hirschfeld u. Pollio (*Arch. f. Dermatol.* **72**, Heft 2; *C.-B.* **1905** II, 1279); A. Heffter (*Arch. f. Dermatol.* **72**, Heft 2; *C.-B.* **1905** II, 1279). — Über die Jodausscheidung nach großen KJ-Dosen: S. Lifschütz (*Arch. f. Dermatol.* **72**, Heft 2 u. 3; *C.-B.* **1905** II, 1274); nach Verabreichung von NaJ: Kellermann (*Z. f. exp. Pathol.* **1**, 189; *C.-B.* **1905** I, 1174). (Vgl. S. 311 bei Jod).

F. *Anwendung.* — Hauptsächlich in der Medizin, in der Photographie und in der analytischen Chemie. — Über die Verwendung des Jodvoltameters s. E. F. Heroun (*Phil. Mag.* **40**, 91; *J. B.* **1895**, 312).

VIII. Analytisches. A. *Nachweis.* — (Vgl. die bei den Jodiden angegebenen Rkk.) Die Jodide weisen zwar in ihren Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeiten mit den Chloriden und Bromiden auf, unterscheiden sich aber durch die Löslichkeitsverhältnisse

einiger Metalljodide (AgJ, PdJ_2, TlJ, CuJ) und in dem Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln, durch welche die Jodide infolge der geringeren Ionisierungstendenz leichter unter Jodabscheidung zersetzt werden. Vgl. H. Ditz u. B. M. Margosches (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082). — Die Grünfärbung der mit Cuprioxyd imprägnierten Phosphorsalzperle ist ähnlich der bei den Bromiden und Chloriden. — Über den Nachweis von freiem J und den mikroskopischen Nachweis von J s. S. 311. — Über den ähnlich durchzuführenden, spektralanalytischen Nachweis von J, wie bei den Chloriden vgl. Rose-Finkener (*Handb. d. analyt. Chem.* 1, (1867) 742). — Über den Nachweis von J s. auch Tessier (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 313); Sonstadt (*Chem. N.* **25**, (1872) 196, 231, 241); Tilden (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 217); Henry, Fresenius (*Qualit. Analyse* 13. Aufl., S. 245; *J. B.* **1873**, 912); Chatin (*Compt. rend.* **82**, 128; *J. B.* **1876**, 976); Johnstone (*Chem. N.* **62**, 153, 169; *J. B.* **1890**, 2389); Seamon (*Chem. N.* **62**, 252; *J. B.* **1890**, 2390); Denigès (*J. Pharm. Chim.* **28**, 499; *J. B.* **1893**, 2054); Kastle (*Am. Chem. J.* **17**, 704; *J. B.* **1895**, 2742); Donner (*Pharm. Ztg.* **41**, 453; *J. B.* **1896**, 2078); Denigès (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 70); Riegler (*Pharm. C.-H.* **44**, 565; *C.-B.* **1903** II, 772); B. Merck (*Pharm. Ztg.* **50**, 1022; *C.-B.* **1906** I, 397). — Über den Nachweis von J in *organischen Substanzen* vgl. unter B. V); *im Harn*: Guerbet (*J. Pharm. Chim.* [6] **17**, 313). — Über den Nachweis von J *neben Br und Cl in Gemischen der Halogenide* vgl. S. 255, ferner die Methoden unter B). S. auch Guyard (*Bull. soc. chim.* [2] **31**, 299; *J. B.* **1879**, 183); Vortmann (*Ber.* **13**, (1880) 325); Jorissen (*Z. anal. Chem*, **19**, (1880) 353); Jones (*Chem. N.* **48**, 296; *J. B.* **1883**, 1530); Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **13**, 454; *J. B.* **1883**, 1534); Longi (*Gazz. chim. ital.* **13**, 87, 468; *J. B.* **1883**, 1532, 1540); Hart (*Chem. N.* **50**, 268; *J. B.* **1884**, 1563; *Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 182); Thompson (*Pharm. J. Trans.* [3] **14**, (1884) 881); Brito (*Chem. N.* **50**, 210; *J. B.* **1884**, 1565); Hager (*C.-B.* **1885**, 315; *J. B.* **1885**, 1902); de Koninck (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 376); Holton (*Am. Chem. J.* **7**, 249; *J. B.* **1885**, 1900); Vitali (*L'Orosi* **12**, 225; *J. B.* **1889**, 337); Gooch u. Brookes (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 283); Denigès (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 66; *J. B.* **1891**, 2420); Macnair (*Chem. N.* **66**, 5; *J. B.* **1892**, 2499); Kebler (*Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 8); Torrey (*Chem. N.* **67**, 162; *J. B.* **1893**, 2057); Dunnington (*Chem. N.* **67**, 141; *J. B.* **1893**, 2057); Raikow (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1661); Pollaci (*Fortschr. Chem. Nahrungsm.* **9**, 144; *J. B.* **1894**, 2429); Villiers u. Fayolle (*J. Pharm. Chim.* [5] **30**, 19; *J. B.* **1894**, 2424, 2427); Wentzky (*Ap. Ztg.* **13**, 119; *J. B.* **1898**, 383); Panaotovic (*Buletinul societățu de scienţe* **11**, 390; *C.-B.* **1902** II; 1342); J. M. Perkin (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1375; *C.-B.* **1903** I, 94); Benedict u. Snell (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 809; *C.-B.* **1903** II, 849); H. Ditz u. Margosches (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 271); Corminboeuf (*Ann. chim. anal. appl.* **10**, 145; *C.-B.* **1905** I, 1481); C. Reichard (*Pharm. Ztg.* **52**, 221; *C.-B.* **1907** I, 1456).

B. *Bestimmung*. I. *Gewichtsanalytisch.* a) *Durch Silbernitrat.* — In gleicher Weise wie bei Cl (s. dort S. 116), nur wird erst nach Zusatz von $AgNO_3$ angesäuert. — b) *Durch Thallonitrat oder -sulfat.* — Das auf einem tarierten Filter gesammelte und gewaschene TlJ wird bei 100° getrocknet und gewogen. Hübner (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 397). Über die Durchführung des Verfahrens bei Anwendung von Tl_2SO_4 zur Fällung s. Jannasch u. Aschoff (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 248); Jannasch (*Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanal.* **1897**, S. 276). — c) *Durch Palladiumsalze.* — Die mit HCl schwach angesäuerte Lsg. wird mit $PdCl_2$ oder $Pd(NO_3)_2$ gefällt, nach 1 bis 2 Tagen das PdJ_2 auf einem tarierten Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen; oder es wird das reduzierte Pd gewogen. Vgl. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 324). — d) Als *Cuprojodid.* — Man fällt mit Cuproammoniumchlorid, und wägt das auf einem tarierten Filter getrocknete CuJ. Mohr (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 366); Zenger (*Arch. Pharm.* [3] **3**, (1873) 137). S. auch Ulex (*Arch. Pharm.* [3] **5**; 524; *J. B*, **1874**, 970); Rammelsberg (*Ber.* **7**, (1874) 544). — e) *Mittels* $K_2Cr_2O_7$. — Man erhitzt das Jodid mit einer gewogenen Menge $K_2Cr_2O_7$ bis zum Schmelzen; der Gewichtsverlust entspricht dem freiwerdenden Jod. Krutwig (*Ber.* **17**, (1884) 341); vgl. auch Koninck-Meineke.

II. *Maßanalytisch.* — Die bei Chlor (S. 116) angegebenen Methoden (II. 2a bis g) sind auch für Jod anwendbar. Außerdem existieren noch die folgenden Methoden, bei denen das durch ein Oxydationsmittel frei gemachte Jod meist jodometrisch (vgl. S. 311) bestimmt wird. — (a) bis g) vgl. oben.) — h) *Durch salpetrige Säure.* — Das durch Alkalinitrit und verd. H_2SO_4 freigemachte J wird durch CS_2 ausgeschüttelt und mit $Na_2S_2O_3$ titriert. R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 318). — $CHCl_3$ kann nicht an Stelle von CS_2 verwendet werden. Rose-Finkener (*Handb.* **2**, (1867) 1628). S. auch Grange (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 157); Mallet u. Baker (*Chem. N.* **44**, 207; *J. B.* **1881**, 1454); Carnot (*Compt. rend.* **126**, (1898) 187). — i) *Durch Ferrisalze.* — Man verwendet nitratfreies Ferrisalz und verdünnte H_2SO_4. Das freigewordene J wird destilliert oder mit CS_2 ausgeschüttelt und titriert. Duflos (s. Schwarz, *Nachträge d. Maßanalyse* **1853**, S. 20). S. auch O. Schott

(*Dingl.* **234**, (1879) 45); FALLIÈRES (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 554); TOPF (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 299); CARNEGIE (*Chem. N.* **60**, (1889) 87): REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **27**, (1889) 642); STORTENBECKER (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 272); VILLIERS u. FAYOLLE (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 544; *J. Pharm. Chim.* [5] **30**, 145; *J. B.* **1894**, 2429); BENNET u. PLACEWAY (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 687; *Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 372). — k) *Durch Kaliumpermanganat* (in karbonatalkalischer Lsg.). — Man ermittelt entweder das gebildete Jodat oder das überschüssige $KMnO_4$. PÉAN DE ST. GILLES (*Compt. rend.* **46**, (1858) 624; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 222); REINIGE (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 39); KLEMP (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 248); MAC CULLOCH (*Chem. N.* **57**, 45; 135; *C.-B.* **1888**, 419, 617); GRÖGER (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 52). S. auch SONSTADT (*Chem. N.* **26**, 173; *J. B.* **1872**, 889). — l) *Durch Kaliumarsenat.* — Man destilliert im CO_2-Strome und bestimmt entweder das gebildete As_2O_3 oder das J im Destillat. GOOCH u. BROWNING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 188; *Chem. N.* **61**, 279, 295; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 178; *Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 60); FRIEDHEIM u. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 407); R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 79); — m) *Durch Kaliumjodat und verdünnte H_2SO_4.* — Es wird das freigewordene J oder der Jodatrest bestimmt. DITZ u. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082; *Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1191). S. auch E. RICHARD (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, 207; *C.-B.* **1902** II, 1273). — n) *Durch $K_2Cr_2O_7$ und verdünnte Säure.* — KIPPENBERGER (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 163). — o) *Durch Jodsäure.* — ROGER (*J. Pharm.* **37**, 410); FINKENER (ROSE-FINKENER, *Analytische Chemie* **2**, (1867) 628). S. auch RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 305); GOOCH u. WALKER (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 421); VINCENT (*J. Pharm. Chim.* [6] **10**, 481; *C.-B.* **1900** I, 62; *J. B.* **1899**, 412). — p) *Durch Chlorwasser oder Hypochlorit.* — In die angesäuerte Jodidlösung läßt man titriertes Chlorwasser oder Hypochloritlösung einfließen, bis das zuerst ausgeschiedene J in Jodat übergeführt ist. Als Indikatoren dienen Stärkelösung, $CHCl_3$ oder CS_2. GOLFIER-BESSEYRE (s. SCHWARZ, *Titrieranalyse, Nachträge*, S. 18); A. u. F. DUPRÉ (*Ann.* **94**, (1855) 465); FINKENER, vgl. ROSE-FINKENER (*Handb.* **2**, (1867) 629). S. auch REIMANN (*Ann.* **39**, (1860) 140). — q) *Sonstige maßanalytische Methoden.* — SCHOTT (*Dingl.* **234**, (1879) 45); PELLIEUX u. ALLARY (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, 10; *J. B.* **1881**, 1164); O. KASPAR (*Chem. Ztg.* **5**, (1881) 400); LENZ (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 391); CARLES (*Pharm. C.-H.* **23**, 618; *J. Pharm. Chim.* [5] **11**, 504; *J. B.* **1883**, 1558; **1885**, 1903); F. MEYER (*Russ. Z. Pharm.* **24**, 497; *J. B.* **1885**, 1903); COOK (*J. Chem. Soc.* **47**, 471; *J. B.* **1885**, 1901); CURTMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 678; *J. B.* **1894**, 2430); DE KONINCK u. LEBRUN (*Bull. de l'Ass. Belge* **16**, 127; *C.-B.* **1902** II, 72); BARBIERI (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 6; *C.-B.* **1905** I, 693); V. THOMAS (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1141); ANDREWS (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 76); HENNECKE (*Pharm. Ztg.* **49**, 957, 1095; *C.-B.* **1904** II, 1623; **1905** I, 294); JÜNGER (*Pharm. Ztg.* **49**, (1904) 1040); FRERICHS (*Apoth. Ztg.* **20**, (1905) 13). — S. auch RICE (*Pharm. J. Trans.* [3] **6**, 945; *J. B.* **1876**, 977); SCHÜTZE (*C.-B.* **1887**, 869; *J. B.* **1887**, 2496): DECHAN (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 690); CHATTAWAY u. ORTON (*Chem. N.* **79**, 85; *J. B.* **1899**, 445).

III. *Colorimetrische Methoden.* — Das mittels Nitrit und verdünnte H_2SO_4 freigemachte J wird in einer bestimmten Menge CS_2 oder $CHCl_3$ gelöst und die Färbung mit einer in gleicher Weise mittels einer KJ-Lsg. von bekanntem Gehalt hergestellten Lsg. verglichen. KÖTTSTORFER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 307); LECCO (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 318); GAUTIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 456); BOURCET (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 554). S. auch RABOURDIN (*Compt. rend.* **31**, 784; *Ann.* **76**, (1869) 375). — Zur Bestimmung von Spuren von J wird der bei Zusatz von $PdCl_2$ erzielte Farbenton mit Färbungen verglichen, welche in gleicher Weise mit KJ-Lösungen von bekanntem Gehalt erhalten werden. HERAPATH (*Phil. Mag.* [4] **6**, (1853) 185). Vgl. KONINCK-MEINEKE (a. a. O. S. 327). — IV. *Elektrolytische Methoden.* — Man elektrolysiert bei 0.03 bis 0.07 Amp.; J scheidet sich als AgJ an der Anode (Silberblech oder versilberte Platinplatte) ab. (Auch für Cl und Br anwendbar.) VORTMANN (*Monatsh.* **15**, (1894) 15; **16**, (1895) 674). S. auch HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 477; *C.-B.* **1907** II, 8).

V. *Bestimmung* (*und Nachweis*) *des Jods in organischen Substanzen.* (Vgl. auch bei Cl und Br, S. 116 u. 256). — KEKULÉ (*J. B.* **1861**, 832); BARRAL (*Compt. rend.* **84**, (1877) 308); SCHIFF (*Ann.* **195**, (1879) 293); STANFORD (*Chem. N.* 48, 233; *J. B.* **1883**, 1731); FLÜCKIGER (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 519; *J. B.* **1887**, 2467); KLASON (*Ber.* **20**, (1887) 3065); MARSH (*Am. Chem. J.* **11**, 240; *J. B.* **1889**, 2426); PLIMPTON (*Rep. Br. Assoc.* **1888**, 669; *J. B.* **1889**, 2426); ZULKOWSKY u. LEPEZ (*Monats.* **5**, (1884) 537); HUSS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 14); H. THOMAS (*Pharm. C.-H.* **34**, 10; *J. B.* **1893**, 2149); SCHUYTEN (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1143; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 716); E. BAUMANN (*Z. physiol. Chem.* **24**, 489; *J, B.* **1896**, 2262); HOWALD (*Z. physiol. Chem.* **23**, 209; *J. B.* **1897**, 2829); SEYDA (*Z. f. öffentl. Chem.* **3**, 359; *J. B.* **1897**, 494). BOURCET (*Compt. rend.* **128**, 1120; *J. B.* **1899**, 411); SJOLLEMA (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **13**, 210; *C.-B.* **1901** II, 563); MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* **22**, 388; *C.-B.* **1901** I, 558); E. WEISS (*Z. Österr. Apoth.-V.* **41**, 429; *C.-B.* **1903** I, 1158); C. ARNOLD u. MENTZEL

(*Apoth.-Ztg.* **18**, 907; *C.-B.* **1904** I, 317); Artmann (*Monatsh.* **26**, 1091; *C.-B.* **1905** II, 1584); Vaubel u. Scheuer (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 167), (auch für Cl, Br); Arnold u. Werner (*Pharm. Ztg.* **51**, 84; *C.-B.* **1906** I, 703); Seidell (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 73; *C.-B.* **1906** I, 965). — E. Rupp u. J. Kost (*Pharm. Ztg.* **52**, 125; *C.-B.* **1907** I, 1284). Vgl. auch Berthelot (*Compt. rend.* **130**, 1094; *C.-B.* **1900** I, 1192). — VI. *Bestimmung des Jods im Harn*: Heffter (*Z. f. exp. Pathol.* **2**, 433; *C.-B.* **1905** II, 1468); Kellermann (*Z. f. exp. Pathol.* **1**, 189; *C.-B.* **1905** I, 1174); Wesenberg (*Chem. Ztg. Repert.* **30**, (1906) 450); Krause (*Chem. Ztg. Repert.* **31**, (1907) 42).

VII. *Trennung und Bestimmung von J neben Br und Cl in den Gemischen der Halogenide.* (Vgl. S. 256 die Bestimmung von Br neben Cl.) 1. *Gewichtsanalytisch.* a) *Direkte Methoden.* α) *Durch Thallonitrat.* (Vgl. unter I,b).) — Hübner u. Frerichs (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 400); Hübner u. Spezia (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 397); Jannasch u. Aschoff (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 248). — β) *Durch Palladochlorid.* (Vgl. unter I,c).) — γ) *Durch Cuprojodid.* (Vgl. unter I,d).) — Mohr (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 366); Baubigny u. Rivals (*Compt. rend.* **137**, (1903) 753). S. auch Guyard (*Bull. soc. chim.* [2] **31**, 301; *J. B.* **1879**, 1031). — b) *Indirekte Methoden.* — α) Man bestimmt die Summe von AgJ und AgBr bzw. AgJ und AgCl. Durch Erhitzen des Gemisches im Chlorstrome erhält man AgCl. — β) Man titriert mit $AgNO_3$-Lsg. und bestimmt das Gewicht des Niederschlags. — γ) Man bestimmt in dem gewogenen Niederschlag das Ag durch Reduktion. — Vgl. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **2**, (1904) 334, 335). — Bei Ggw. von allen drei Halogenen wird das J für sich bestimmt, Br und Cl nach den bei Br (S. 256, unter V) angegebenen Methoden. S. auch Gigli (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 719); F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 77); Bougault (*J. Pharm. Chim.* [6] **10**, 18; *J. B.* **1899**, 396); Maxwell-Lyte (*Chem. N.* **49**, 3; *J. B.* **1884**, 1563); Errera (*Gazz. chim. ital.* **18**, 244; *J. B.* **1888**, 2527); Hager (*Z. anal. Chem.* **10**, 341; *J. B.* **1871**, 890); Whitefield (*Am. Chem. J.* **8**, 421; *J. B.* **1886**, 1910). — 2. *Maßanalytische Methoden.* — Das J wird durch Oxydationsmittel aus der Lsg. der Halogenide unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse abgeschieden, durch Extraktion oder Dest. isoliert und bestimmt. — a) *Durch salpetrige Säure.* Vgl. unter II,h). — Gooch u. Ensign (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 145; *J. B.* **1890**, 2389); Jannasch u. Aschoff (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 144, 245). S. auch Carnot (*Compt. rend.* **126**, (1898) 187). — b) *Durch Ferrisalze.* (Vgl. unter II, i).) — Duflos; Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **27**, (1889) 642); Weiss (*Rep. anal. Chem.* **1885**, 202). — c) *Durch Kaliumpermanganat.* (Vgl. S. 256 bei Br unter V,1,a).) — Gröger (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 53); Baubigny u. Rivals (*Compt. rend.* **137**, 927; *C.-B.* **1904** I, 212); Jannasch u. Aschoff (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1893) 8). — d) *Durch Kaliumarsenat.* (Vgl. unter II,2,l).) — e) *Durch Kaliumjodat und* $^1/_{10}$n. H_2SO_4 (*oder Essigsäure*). — Das in Freiheit gesetzte J wird mittels Toluol ausgeschüttelt und mit $^1/_{10}$n. $Na_2S_2O_3$ titriert. (Sind nur Chloride neben Jodiden vorhanden, so kann man bei Verwendung einer bestimmten Menge KJO_3 auch durch Ermittlung des nach dem Kochen mit $^1/_{10}$n. H_2SO_4 zurückbleibenden Jodatrestes die Menge des Jodids bestimmen.) H. Ditz u. Margosches (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082; *Chem. Ztg.* **28**, (1904) 271, 1191). S. auch Benedict u. Snell (*J. Am. Chem. Soc* **25**, 1138; *C.-B.* **1904** I, 51; *Chem.-Ztg.* **28**, (1904) 729). — f) *Durch Kaliumdichromat und* H_2SO_4. — Das Gemisch der Silberhalogenide wird mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 destilliert. Br und Cl gehen ins Destillat, J geht in HJO_3 über und wird im Rückstand durch SO_2 reduziert und als AgJ bestimmt. Macnair (*J. Chem. Soc.* **63**, 1051; *J. B.* **1893**, 2055). S. auch Baubigny (*Compt. rend.* **127**, (1898) 1219; **128**, (1899) 51). Über die Anwendung von $K_2Cr_2O_7$ s. auch Donath (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 19); Krutwig (*Ber.* **17**, (1884) 341). Nach Barrie (*Pharm. J.* **65**, 58; *C.-B.* **1900** II, 445; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 1058) wird die Halogenidlsg. mit 5%iger $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und H_2SO_4 (1 : 10) versetzt, und das J mit Toluol ausgeschüttelt. — g) *Durch Wasserstoffperoxyd und Essigsäure.* — Das sich ausscheidende J wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Cook (*J. Chem. Soc.* **47**, 471; *J. B.* **1885**, 1901). S. auch P. Richards (*Chem. N.* **76**, (1897) 293) und Dudderidge (*Pharm. J.* **40**, 152; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 296). — 3. *Elektrolytische Methoden.* — Specketer (*Z. Elektrochem.* **4**, 539; *J. B.* **1898**, 384; *Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 273); E. Müller (*Ber.* **35**, (1902) 950). — 4. *Andere Methoden zur Bestimmung von Jod, Brom und Chlor nebeneinander.* — de Luca (*J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 137); Müller u. Kircher (*Ber.* **15**, (1882) 812); Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **12**, 559; *J. B.* **1882**, 1266); Vortmann (*Ber. Wien. Akad.* (Abt. 2) **86**, (1882) 1265); Mc. Cullock (*Chem. N.* **57**, 135; **60**, 259; *J. B.* **1888**, 135; **1889**, 2329); Teed (*Chem. N.* **52**, 104; *J. B.* **1885**, 1902); Friedheim u. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 407); R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 79); Schierholz (*Monatsh.* **13**, (1892) 1); Lebeau (*Compt. rend.* **110**, 520; *J. B.* **1890**, 2385); Gooch u. Mar (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **39**, (1890) 293); Bennett u. Placeway (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 688; *J. B.* **1896**, 2076); Richards (*Chem. N.* **76**, 293; *J. B.* **1897**, 477); Swinton (*Pharm. J.* **57**, 562; *J. B.* **1897**, 475); Gooch u. Walker (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 423); Vanino u. Hauser (*Ber.* **32**, (1899) 3615); v. Weszelszky (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 81); Schmatolla (*Pharm. Ztg.* **46**, 645; *C.-B.* **1901** II,

741); BAUBIGNY u. RIVALS (*Compt. rend.* **137**, (1903) 650); THILO (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 866); WENTZKI (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1616); JANNASCH u. ZIMMERMANN (*Ber.* **39**, (1906) 196); E. RUPP u. HORN (*Arch. Pharm.* **244**, 405; *C.-B.* **1907** I, 64). S. ferner FEHLING (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 269); MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 363); FIELD (*Quart. J. Chem. Soc.* **10**, (1863) 234); SIEWERT (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 328); HUSCHLE (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 434).

VIII. *Sonstiges.* — Über die Bestimmung von J *bei Gegenwart von Cyaniden* s. ANDERSON u. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, 118; *J. B.* **1899**, 412); *von HJ (HBr, HCl) in H_2S-haltigen Lsgg.* s. TOPSOË (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 5); W. FELD (*Z. anal. Chem.* **42**, (1904) 708). — Über die Prüfung von KJ auf *Nitrat* s. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **27**, 642; *J. B.* **1889**, 2331). — Über den Nachweis von J (und Br) in *Ggw. von Hyposulfiten* s. LEUBA (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 298; *C.-B.* **1902** II, 770).

Sog. Wasserstoffperjodid; Perjodide oder Polyjodide.

Die wss. Jodwasserstoffsäure löst Jod in reichlicher Menge zu einer dunkelbraunen Fl. auf. Dieselbe wurde als bestimmte Verb. angesehen und als hydriodige Säure bezeichnet; man nahm nach BAUP (*J. Pharm.* **9**, 40) an, daß wss. HJ oder wss. KJ oder ZnJ_2 noch gerade soviel J zu lösen vermögen, wie sie bereits enthalten. Nach STAS löst möglichst konz. KJ-Lsg. nahezu ihr vierfaches Gewicht J zu Kaliumperjodid, scheidet aber auf Wasserzusatz den größten T. davon wieder aus. Da der Jodgehalt dieser „hydriodigen Salze" von der Konz. der Fl. abhängt und nach BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **51**, 827; *J. B.* **1860**, 94) und DOSSIUS u. WEITH (*Züricher Naturf. Ges.* **1868**, 258; *Z. Chem.* **12**, 379) durch CS_2 und andere Lösungsmittel, nach Letzteren auch durch einen durchgeleiteten Luftstrom das J entzogen wird, so sind sie nicht als chemische Verbb. im engeren Sinne zu betrachten. Dies gilt nach S. M. JÖRGENSEN für wss. Kaliumperjodid. Da aber alkoh. KJ das in alkoh. J gelöste CuJ durch B. von Kaliumperjodid und Fällung von CuJ zersetzt, so wäre alkoh. Kaliumperjodid als Verb. aufzufassen. S. M. JÖRGENSEN (*Ber.* **2**, (1869) 464). — Die von PIFFARD angegebenen Verbb. PbJ_4 und PbJ_6 sind nach DOSSIUS u. WEITH Gemenge von J und PbJ_2. — Nach dem RAOULT'schen Gesetze ist die Gefrierpunktserniedrigung, welche eine gelöste Substanz in dem Lösungsmittel hervorruft, nur abhängig von dem Verhältnis zwischen der Anzahl der gelösten und der lösenden Moleküle. Solange letzteres demnach nicht geändert wird, kann man die gelösten Mol. beliebigen Veränderungen unterwerfen. Wurde nun zu einer wss. Lsg. von KJ, deren Konzentration und Gefrierpunkt genau bestimmt waren, nacheinander wachsende Mengen von sorgfältig gereinigtem J zugesetzt, so fand eine Änderung des Gefrierpunktes nicht statt, solange das J (fast) vollständig unter B. von Trijodid an die bereits vorhandenen Mol. und Ionen addiert wurde. PATERNÒ u. PERATONER (*Gazz. chim. ital.* **21**, 110; *J. B.* **1891**, 119). — Auf Zusatz von J zu einer Lsg. von KJ oder HJ wird deren Gefrierpunkt erhöht (vgl. oben). Die durch ein Mol J hervorgerufene Gefrierpunktserhöhung ist bei wechselnden Jodzusätzen und wechselnden Jodkonzentrationen konstant; sie beträgt etwa 0.36° bei KJ und 0.54° bei HJ. Es muß also die elektrolytische Dissoziation des J-KJ kleiner sein, als die des KJ. Y. OSAKA (*Z. physik. Chem.* **38**, 743; *C.-B.* **1900** II, 1290). — In einer wss. Lsg. von J in KJ ist ein Gleichgewichtszustand: KJ, m $J_2 \rightleftarrows KJ + m\ J_2$ vorhanden. Nimmt man an, daß im Vol. v der Lsg. 1 Mol. titrierten Jods sich befindet, wobei x den dissoziierten und 1—x den mit KJ vereinigten T. darstellt, und daß a die Zahl der KJ-Mol. auf ein Jodmolekül bedeute, so wird $a - 1 + x$ die vorhandene freie KJ-Menge ergeben. Für das Gleichgewichtssystem findet man: $(a - 1 + x)x^m = Kv(1 - x)$. Setzt man mit der Annahme, daß die Verb. in der Lsg. KJ_3 ist, für m den Wert 1, so kann man x bestimmen, wenn man die Lsg. mit CS_2 schüttelt: Das Teilungsverhältnis zwischen CS_2 und W. beträgt für J 410 : 1. Der Dissoziationsgrad wird also durch Division die Konzentrationsgröße von J in CS_2 durch die um 410 mal vergrößerte von J in KJ-Lsg. erhalten. Die Berechnung der Konstante der obigen Gleichung ergab eine genügende Übereinstimmung. JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **13**, 539; *J. B.* **1894**, 394). S. auch JAKOWKIN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 585). (Vgl. S. 310, bei Jod und Wasser.) — Eine Zusammenstellung der Untersuchungen über Perjodide gibt A. B. PRESCOTT (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 775; *J. B.* **1895**, 517). — Nach den Untersuchungen

von Noyes u. Seidensticker (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 357) ist das J in mäßig verdünnten Lsgg. von KJ hauptsächlich als KJ_3 vorhanden. (Vgl. S. 310.) — Nach Versuchen über das Verteilungsverhältnis zwischen KJ und Nitrobenzol befindet sich in der Lsg. das Polyjodid KJ_9. Dawson u. Gawler (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 69; *C.-B.* **1902** I, 1039). (Vgl. S. 310.) — Über die Trihalogenverbindungen des Cs, wie CsJ_3, $CsBrJ_2$, $CsBrJ_2$, CsClBrJ, $CsCl_2J$, $CsBr_3$, $CsClBr_2$ und $CsCl_2Br$ s. Wells u. Penfield (*Z. anorg. Chem.* **1**, 85; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 17; *J. B.* **1892**, 668). CsJ_3 bildet große, glänzend schwarze, fast undurchsichtige Kristalle und hat die Formel Cs–(JJ)–J, bei welcher eine zweiwertige Gruppe von zwei Jodatomen angenommen wird. Wells u. Penfield. — Es wurden ferner analoge Salze des Rb und K dargestellt, wie RbJ,J_2; RbBr,BrJ; KJ,J_2; KBr,BrJ; KCl,ClJ. Das KJ,J_2 läßt sich durch Auflösen der theoretischen Menge J in einer heißgesättigten Lsg. von KJ erhalten. Wells, Wheeler u. Penfield (*Z. anorg. Chem.* **1**, 442; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 475; *J. B.* **1892**, 671). — Ein Cäsiumpentajodid, CsJ_5, wurde als schwarze Fl. durch Behandlung von CsJ_3 mit w. W. oder aus festem J und einer heißen Lsg. von CsJ_2 erhalten. Wells, Wheeler u. Penfield (*Z. anorg. Chem.* **2**, 255; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, ´42; *J. B.* **1892**, 678). — Theoretische Betrachtungen über die Perjodide des Cs: H. W. Foote (*Am. Chem. J.* **29**, 203; *C.-B.* **1903** I, 951). — CaJ_4 kann durch Erwärmen der trockenen Komponenten auf 70 bis 80° als tiefschwarze Fl. erhalten werden, die beim Erkalten zu einem das Licht mit grünem Metallglanze reflektierenden Kristallbrei erstarrt. Daß kein mechanisches Gemenge vorliegt, folgt daraus, daß auch bei 100° keine Joddämpfe auftreten. SrJ_4 und BaJ_4 verhalten sich wie CaJ_4. Die Tetrajodide lösen sich in W. ohne Abscheidung von J. Aus den Lsgg. können 2 Atome J durch CS_2, $CHCl_3$ u.s.w. extrahiert werden. Durch Zusammenschmelzen mit 2, 3 und 4 Mol. J entstehen Verbb. vom Typus $M^{II}J_6$, $M^{II}J_8$ und $M^{II}J_{10}$. Diese Polyjodide zerfallen bei der Einw. größerer Menge W. in freies, fein verteiltes J und das entsprechende Tetrajodid. Die festen Polyjodide können als Molekülverbindungen von $M^{II}J_2$ und J_2 betrachtet werden. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113). — Aus Versuchen über das Verteilungsverhältnis von J zwischen Lsgg. von KJ und CS_2 und der Einfachheit der Dissoziationstherme für das Gleichgewicht in wss. Lsg., die mit den experimentellen Daten übereinstimmt, folgt, daß KJ_3 ein normales Kaliumsalz ist, welches bei entsprechenden Konzentrationen in gleichem Maße elektrolytisch dissoziiert ist, wie andere binäre Salze. Versuche mit Lsgg. von HJ führen zu dem Schlusse, daß HJ_3 im gleichen Betrage dissoziiert ist, wie HJ und daher zur Gruppe der starken Säuren gehört. Die Resultate stimmen überein mit der Theorie komplexer Verbindungen von Abegg u. Bodländer. H. M. Dawson (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 215; *C.-B.* **1901** I, 214). Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25° s. R. Abegg u. Anna Hamburger (*Z. anorg. Chem.* **50**, 403; *C.-B.* **1906** II, 1383).

JOD UND SAUERSTOFF; JOD, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Ältere Literatur:

Jodoxyd und jodige Säure: Sementini. *Bibl. univ.* **25**, 119; *Schw.* **41**, (1824) 158; — *Brugn. Giorn.* **19**, 387; *Schw.* **49**, (1827) 103; — *Phil. Mag. J.* **4**, (1828) 392; *J. Pharm.* **21**, 254; — *J. of Roy. Inst.* **2**, 75; Ausz. *Schw.* **65**, (1832) 453.
Pleischl. *Kastn. Arch.* **6**, 155; *Schw.* **45**, (1825) 1.
Wöhler. *Pogg.* **8**, (1826) 95.
Mitscherlich. *Pogg.* **11**, (1827) 162; **17**, (1829) 481.

INGLIS. *Phil. Mag. J.* **7**, (1830) 442.
Jodsäure und Perjodsäure: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 113, 208, 211, 216; **45**, (1830) 59; *Pogg.* **18**, (1830) 97 u. 112; **20**, (1830) 515.
A. CONNELL. *N. Edinb. Phil. J.* **10**, 93 u. 337; **11**, 72; *Schw.* **62**, (1831) 493. — *N. Edinb. Phil. J.* **13**, 284.
MAGNUS u. AMMERMÜLLER. *Pogg.* **28**, (1833) 514.
BENGIESER. *Ann.* **17**, (1836) 254.
MILLON. *Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 400; **12**, (1844) 330; **13**, (1845) 29.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **44**, (1838) 545; **46**, (1839) 159; **62**, (1844) 416; **90**, 12; *J. B.* **1853**, 330. — *Berl. Akad. Ber.* **1861**, 898; *Pogg.* **115**, 584; *J. B.* **1861**, 172. — *Berl. Akad. Ber.* **1862**, 137; *J. prakt. Chem.* **85**, 436; *J. B.* **1862**, 114. — *Pogg.* **125**, 147; *J. B.* **1865**, 166. — *Berl. Akad. Ber.* **1867**, 691; *J. prakt. Chem.* **103**, 278; *J. B.* **1867**, 166. — *Pogg.* **134**, 368 u. 499; *Ber.* **1**, 70 u. 131; *J. B.* **1868**, 162. — *Ber.* **2**, (1869) 17, 147; *Pogg.* **137**, (1869) 305.

A. Jodoxyd(?).

Nach SEMENTINI erhält man durch Einw. von O, welcher durch ein glühendes Rohr geleitet und dadurch stark erhitzt ist, auf J, oder durch Dest. von überschüssigem J mit BaO_2 in geringerer Menge auch mit Baryt, „Jodoxyd“ als dickes bräunlichgelbes, völlig verdampfbares, nach jodiger Säure riechendes, herb und widrig schmeckendes Öl. — GMELIN erhielt durch Einw. von erhitztem *trocknem* O auf J kein derartiges Prod., sondern nur sublimiertes J. Das vermeintliche Jodoxyd ist wahrscheinlich eine Lsg. von J in HJ.

B. Unterjodige Säure. HOJ.

Nur in wss. Lsg. und in Form von Salzen bekannt.

I. *Bildung und Darstellung.* 1. *Als wss. Lsg. von HOJ.* — a) Schüttelt man eine alkoh. Jodlösung mit gefälltem HgO, so wird die Fl. blaßgelb und bläut nach dem Filtrieren durch eine Schicht HgO oder durch Asbest Stärkelösung nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, nach dem Filtrieren durch Papier aber sogleich. Sie zers. sich schnell zu Quecksilberbijodat und J. Wahrscheinlich entsteht zuerst unterjodige Säure nach: $HgO + 4J + H_2O = HgJ_2 + 2HOJ$, welche dann nach: $5HOJ = HJO_3 + 2H_2O + 2J_2$ zerfällt. KOENE (*Pogg.* **66**, (1845) 302). — J wirkt bei Ggw. von W. auf HgO nicht ein; setzt man aber Amylen hinzu und schüttelt, so verschwindet es unter B. von HgJ_2 und HOJ., welche letztere sich aber sofort mit dem Amylen zu verschiedenen Jodhydraten vereinigt. LIPPMANN (*Compt. rend.* **63**, 968; *J. B.* **1866**, 531). — Freie HOJ kann man durch Einw. von wss. Jodlösung auf HgO erhalten. Konzentrierte Lsgg. erhält man mit Jodsuspensionen und HgO. Die Lsgg. bleichen schwächer als die der Hypojodite. Die bei Zusatz von Alkalilauge entstehenden Lsgg. sind identisch mit den direkt (aus J und Alkalilauge) erhaltenen Hypojoditlösungen. Mit frisch gefälltem HgO geht J in wss. Lsg. zu 40 bis 45% in HOJ über. R. L. TAYLOR (*Chem. N.* **76**, 17, 27; *J. B.* **1897**, 497, 498). — Nach ORTON u. BLACKMAN (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 103; *C.-B.* **1900** I, 1309) enthalten die beim Schütteln von HgO, J und W. erhaltenen Lsgg. hauptsächlich Jodat und nur kleine Mengen Hypojodit. — Dagegen bemerkt TAYLOR (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 72; *C.-B.* **1902** I, 1043), daß die Menge des im Filtrate als HOJ vorhandenen Jods mit der Feinheit der Verteilung desselben wächst, mit Zunahme des Verhältnisses von J zu dem angewendeten W. und bei länger andauerndem Schütteln und Filtrieren sich vermindert. Wird gefälltes Jod gebraucht und nur wenig über eine Minute auf Schütteln und Filtrieren verwendet, so waren 90 bis 95% des J im Filtrat als HOJ und nur 5 bis 10% als HJO_3 vorhanden. Die filtrierte Fl. enthält eine sehr geringe Menge Hg.

b) Durch Einw. von Ag_2SO_4, $AgNO_3$ oder Ag_2CO_3 auf J. Die erhaltene Lsg. soll infolge der Ggw. von Ag stärker bleichen als die mit HgO hergestellte. TAYLOR (*Chem. N.* **76**, 17, 27; *J. B.* **1897**, 497).

c) HOJ entsteht neben HJO_3 bei der Einw. von verd. Lsgg. von HJ auf überschüssige Oxydationsmittel (Cl, Br, O_3, KJO_3, $KMnO_4$). Bei der Oxydation des HJ entsteht wahrscheinlich HOJ primär. Auch bei der Hydrolyse des J bildet sich vorübergehend HOJ. SKRABAL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 550; *Österr. Chem. Ztg.* **1907**, 55).

d) Bei der Zers. von N_3J durch Wasser. (S. bei N_3J.) HANTZSCH (*Ber.* **33**, (1900) 522). — Über das Auftreten von HOJ bei der B. und Zers. des Jodstickstoffs s. SELIWANOW (*Ber.* **27**, (1894) 1012). (Vgl. bei Jodstickstoff.)

2. *Als Hypojodite.* — a) Versetzt man Jodwasser mit wss. Alkalilauge (oder NH_3) bis zur Entfärbung und schwach alkal. Rk., oder eine konz. Lsg. von 2 Mol. KOH mit 1 Mol. J, wobei sie trotz des Überschusses von Alkali anfangs eine gelbe Färbung behält, so entsteht eine safranartig riechende Fl., welche Indigolösung entfärbt, Kaliumjodidstärkekleister und auch Stärkekleister allein bläut und sich mit H_2O_2 unter Entw. von O zers. (was Alkalijodate nicht tun). Sie verliert diese Eigenschaften bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Kochen sogleich und enthält dann Jodat. Es bildet sich also wahrscheinlich zuerst Hypojodit, welches dann in Jodat und Jodid zerfällt. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, 385; *J. B.* **1861**, 131). — Durch Kalilauge entfärbter Jodstärkekleister wird durch Zusatz von KJ (auch von NH_4Cl, NaCl, KBr, Rohr- oder Traubenzucker) wieder blau und erfordert dann einen großen Überschuß von Kalilauge zur Entfärbung, SCHÖNBEIN; dies rührt wahrscheinlich daher, daß das KJ sich mit dem Hypojodit zu Alkali und J zers. und die Neubildung von Hypojodit aus J und freiem Alkali verhindert. LENSSEN u. LÖWENTHAL. MgO bildet mit J und W. neben wenig MgJ_2 und $Mg(JO_3)_2$ braune Flocken, die beim Erhitzen für sich J und MgO, beim Kochen mit viel Wasser MgJ_2 und $Mg(JO_3)_2$ geben, nach GAY-LUSSAC sind sie „Jod-Magnesia", nach GMELIN könnten sie vielleicht Magnesiumhypojodit sein. — Durch Versetzen von Lsgg. von Alkalihydroxyden und alkalischen Erden mit einer wss. Lsg. von J erhält man starkbleichende Lsgg. der Hypojodite in fast theoretischer Ausbeute. Mit wenig Alkalihydroxyd erfolgt die Rk.: $2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O$. Auch mit Kalk und wenig W. gibt J eine bleichende Fl., welche sich ebenso verhält wie die von Alkalihypojoditen. TAYLOR. S. auch LUNGE u. SCHOCH (*Ber.* **15**, (1882) 1883). — Fügt man die berechnete oder eine größere Menge von Alkalilauge zu einer $^1/_{10}$-n. Jodlösung und dann sofort Bikarbonat, so werden 88 bis 94 % des J in Freiheit gesetzt; ein so großer Anteil des J hat also mit dem Alkali unter B. von Hypojodit und Jodid reagiert. TAYLOR (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 70; *C.-B.* **1900** I, 844). — Nach BERTHELOT (*Ber.* **10**, (1877) 900) erfolgt bei der Lsg. von J in KOH zunächst eine Wärmeabsorption, die auf die B. des Hypojodits zurückgeführt wird. — Trägt man in eine frisch bereitete Lsg. von J in starker Natronlauge Harnstoff ein, so beginnt eine lebhafte Entw. von N, welche analog jener mit Alkalihypobromit auf das Vorhandensein eines entsprechenden Hypojodits schließen läßt. SCHWICKER (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 630). — Setzt man der beim Lösen von J in Kalilauge entstehenden Fl. Alkohol zu, so findet reichliche B. von Jodoform statt. Wenn man aber die Lsg. zunächst erwärmt und dann abkühlen läßt, so ist die braune Farbe verschwunden und die Lsg. liefert mit A. kein Jodoform. Die kalt gebliebene Lsg. enthält Hypojodit, die erwärmte und wieder abgekühlte Jodid und Jodat. VAN DEVENTER u. VAN 't HOFF (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, 35; *J. B.* **1888**, 469). — Beim Zusammenbringen von J und überschüssiger Lsg. von Alkalikarbonat wird das J fast vollständig gebunden. Bei Anwendung von Bikarbonaten wird nur ein geringer Teil, von Ätzalkalien aber fast alles, oder bei sehr großem Überschuß an Ätzalkali alles

J gebunden. Bei Gegenwart von viel Alkalijodiden ist das J viel resistenter gegen die Einw. von Alkalilauge, wahrscheinlich weil sich ein Polyjodid bildet, welches durch Alkalilauge weniger leicht angegriffen wird. LONNES (*Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 409). — Auch nach BINZ (*Arch. exp. Pathol.* **34**, 185; *J. B.* **1894**, 384) kann bei überschüssigem Alkalihydroxyd Jod teilweise ungebunden bleiben.— Nach E. PÉCHARD (*Compt. rend.* **128**, 1453; *C.-B.* **1899** II, 171) stellt sich bei der Einw. von J auf Alkalilaugen ein Gleichgewicht zwischen J, NaOH, NaOJ und NaJ her. Bei einer Mischung von J und 2 Mol. NaOH sind noch etwa 2% freies J vorhanden. Die Menge des Hypojodits ist der Menge NaOH fast proportional. Von 0^0 bis 80^0 ändert sich die Menge des freien J nicht merklich, während die Menge des Hypojodits infolge der Umwandlung in Jodat schnell abnimmt, wenn die Temp. erhöht wird. Die Menge des freien J ändert sich wenig beim Stehen der Lsg. — Den Gehalt jodierter Laugen an freiem J beurteilt VAN DEVENTER (*Chemisch Weekblad* **2**, 135; *C.-B.* **1905** I, 990) nach der Stärke der Färbung, die mit diesen geschütteltes $CHCl_3$ annimmt. — Aus 0.5 g J auf 0.4 g KOH in 12 ccm entsteht eine Lsg. mit etwa 1 mg freiem J. Vgl. auch LONNES; LUTHER u. SAMMET (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 293). (Vgl. bei HJO_3.) — Bei der Einw. von J auf Alkalilaugen treten nebeneinander die Gleichgewichte auf: $J_2 + OH' = HOJ + J'$; $HOJ + OH' = JO' + H_2O$. Daß die erste Rk. unvollständig ist und das freie Jod neben freiem Alkalihydroxyd beständig ist, kann direkt nachgewiesen werden und folgt auch daraus, daß ein Zusatz von KJ zu einer Lsg. von HOJ eine starke Jodausscheidung hervorruft. HOJ ist wahrscheinlich eine noch schwächere Säure als HOCl. Die Menge des freien J neben einer bestimmten Menge OH-Ionen ist im Sinne der Forderungen des Massenwirkungsgesetzes um so größer, je mehr Jodionen die Lsg. enthält. Freies Jod oxydiert $Na_2S_2O_3$ zu $Na_2S_4O_6$, die HOJ oxydiert $Na_2S_2O_3$ direkt zu Na_2SO_4. As_2O_3 wird nicht durch freies J oxydiert, sondern nur durch HOJ. Gelöste Hypojodite gehen allmählich in Jodate über. (Vgl. Jodate.) FOERSTER u. GYR (*Z. Elektrochem.* **9**, 1; *C.-B.* **1903** I, 311). Vgl. auch LONNES. — Vgl. ferner Bd. II, 1, S. 122, 376.

b) Bei der Elektrolyse einer neutralen KJ-Lsg. bleibt freies J, Alkalihydroxyd und HOJ in kleinen Mengen nebeneinander bestehen, während die Hauptmenge des anfangs entstehenden Hypojodits sich sofort in Jodat umwandelt. In alkal. Lsg. bleibt das Hypojodit bis zu einer gewissen Konz. länger bestehen. FOERSTER u. GYR (*Z. Elektrochem.* **9**, 215; *C.-B.* **1903** I, 862).

c) JCl bildet mit W. eine braune Lsg., die Stärke nicht bläut, aber an Benzol J abgibt, worauf sie dann HJO_3 oder JCl_5 enthält. Alkal. Lsg. von JCl bläut die Stärkelösung und rötet Benzol. Wahrscheinlich ist in den Lsgg. HOJ enthalten, die aber nur in Ggw. von 2 At. J bestehen kann, welches bei Ggw. von nur wenig Alkali in freiem Zustande vorhanden ist, und die, wenn man das freie J durch Zusatz von mehr Alkali in Verb. überführt oder es der Fl. durch Benzol, SO_2 oder andere Reagentien, selbst durch Stärke, entzieht, sofort in J und HJO_3 oder Jodid und Jodat zerfällt. LENSSEN u. LÖWENTHAL (*J. prakt. Chem.* **86**, 216; *J. B.* **1862**, 67). (Vgl. auch Chlorjod.) — Die Anfangsreaktion zwischen JCl und Alkalilaugen erfolgt nach: $JCl + 2MOH = MOJ + H_2O + MCl$. Mit K_2CO_3, Na_2CO_3, Kalkwasser und Barytwasser ist die Gesamtmenge des Jods für kurze Zeit (30 Sekunden bis 5 Minuten) in Form von Hypojodit vorhanden. Die Verwandlung in Jodat und Jodid ist nach etwa 24 Stunden praktisch vollendet. Mit NH_3 dauert die vollkommene Umwandlung zwei bis drei Wochen. ORTON u. BLACKMAN.

d) Bei der Einw. neutraler Oxydationsmittel, wie O, O_3, H_2O_2, Perjodat usw. auf KJ entsteht neben freiem J immer freies Alkalihydroxyd und durch deren Zwischenwirkung Hypojodit und Jodat. Durch die Rk. des Hypojodits mit dem H_2O_2 oder mit dem durch die Einw. von O_3 auf das

KOH entstehende K_2O_2 wird ein Teil des Hypojodits unter Entw. von O zerstört. FOERSTER u. GYR. (Vgl. S. 329, Jodide.) S. auch BREDIG u. WALTON (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 114) über die intermediäre B. von Hypojodit bei der Jodionenkatalyse des H_2O_2, ferner WALTON (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 185); J. BRODE (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 208); BRAY (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 463). (Vgl. S. 329, Jodide.) — Über die durch Einw. von Ozon auf J entstehende Verb. s. Bd. I, 1, S. 43.

e) Hypojodite entstehen auch bei der Zers. von N_3J durch Alkalilaugen (vgl. bei N_3J). HANTZSCH (*Ber.* **33**, (1900) 522).

f) In den durch Glühen von Perjodaten $R^I_4J_2O_9$ oder $R^{II}_2J_2O_9$ (R^I = Na,Li; R^{II} = Ba,Sr,Ca), $Ba(JO_3)_2$, ferner in den durch Einw. von Joddampf auf Natriumperoxyd (?), Baryumperoxyd, Baryt, Strontian, Kalk in der Hitze entstehenden Massen, in denen man nach ihrem Verhalten und ihrer empirischen Zus. Hypojodit oder Jodit angenommen hat, ist wahrscheinlich Perjodsäure enthalten. Vgl. S. 371.

g) Die wss. Lsg. des Jodylsuccinimids, welches durch Behandlung von Quecksilbersuccinimid mit einer trockenen Lsg. von J in Essigäther dargestellt wird, zeigt die Rkk. der HOJ. Die Zers. des Jodylsuccinimids durch W. in Succinimid und HOJ ist eine umkehrbare Rk. In ähnlicher Weise entsteht HOJ bei der Zers. von Jodylacetamid, $CH_3.CO.NHJ$, durch überschüssiges Wasser. SELIWANOW (*Ber.* **26**, 423; *J. B.* **1893**, 958). Zu den Amiden der HOJ gehören auch die organischen Jodstickstoffe von RASCHIG (*Ann.* **230**, 221; *J. B.* **1885**, 774), das Jodisoformamilid, $C_6H_5.NJ(COH)$, von COMSTOCK u. KLEEBERG (*Am. Chem. J.* **12**, 493; *J. B.* **1890**, 962). Die von OTTO u. TROEGER (*Ber.* **24**, (1893) 478, 488; **26**, (1895) 154) beschriebenen Jodide aromatischer Sulfosäuren sind als gemischte Anhydride von Sulfinsäuren und HOJ anzusehen.

h) Bei der Rk. zwischen HJO_3 und SO_2 wird die vorübergehende B. von HOJ angenommen. H. LANDOLT (*Ber.* **19**, (1886) 1317; **20**, (1887) 745). Vgl. S. 354 bei HJO_3.

II. *Eigenschaften der unterjodigen Säure und der Hypojodite.* — Die Farbe der Lsgg. der HOJ ist je nach der Konz. grünlichgelb bis braun. Die verd. Lsgg. riechen nach Jodoform, LUNGE u. SCHOCH, SKRABAL, die konzentrierten nach Jod. SKRABAL. — HOJ ist wahrscheinlich eine noch schwächere Säure als HOCl. FOERSTER u. GYR. (Vgl. oben.) — In saurer Lsg. zerfällt die HOJ in J und HJO_3. Der Zerfall kann beschleunigt werden durch Entfernung des Reaktionsproduktes, durch Zusatz von Jodiden, durch Verminderung der Konz. der Wasserstoffionen, durch Zugabe von solchen Reduktionsmitteln, welche Jod zu Jodion reduzieren. SKRABAL. — Die wss. Lsg. von HOJ wird mit der Zeit unter Jodausscheidung braun, ohne indessen Stärke zu bläuen: dies tritt erst ein, wenn die Lsg. einige Zeit an der Luft steht. Beim Kochen mit $AgNO_3$ entsteht ein Gemenge von Jodid und Jodat. TAYLOR.

Die Hypojoditlösungen riechen safranartig. SCHÖNBEIN. — Sie werden beim Kochen schnell, bei gewöhnlicher Temp. langsamer zers. unter B. von Jodat und Jodid. TAYLOR, SCHÖNBEIN. — Durch H_2O_2 erfolgt Zersetzung. SCHÖNBEIN. Vgl. BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 204); KUX (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 129). — CO_2 macht die entsprechende Menge J frei. Mit Co-Salzen entsteht ein schwarzer Nd., mit Pb- und Mn-Salzen braune Niederschläge. TAYLOR. KJ-Stärkekleister und auch Stärkekleister allein werden gebläut, Indigolösung entfärbt. SCHÖNBEIN. Die Hypojoditlösungen bleichen bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali Indigo, und zwar stärker als Cl und die Hypochlorite. TAYLOR. — Über die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypojodits: SCHWICKER (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 303). — Über Calciumhypojodit: LUNGE u. SCHOCH (*Ber.* **15**, (1882) 1883). — Über das Verhalten der Hypojoditlösungen gegen $Na_2S_2O_3$ und As_2O_3, Alkohol und Harnstoff vgl. unter I). — Über die Titration von Ferrosalzen mit Alkalihypojodit s. E. RUPP u. M. HORN (*Arch. Pharm.* **244**, 571; *C.-B.* **1907** I, 587). — Über die Bestimmung peroxydischer Verbb. (H_2O_2, Per-

borate, Perkarbonate, Zinkperoxyd) mittels Alkalihypojodit s. E. Rupp u. J. Mielck (*Arch. Pharm.* **245**, 5; *C.-B.* **1907** I, 1352), ferner E. Rupp (*Arch. Pharm.* **243**, 458; *C.-B.* **1905** II, 1288).

C. Jodtrioxyd. J_2O_3 (?). Jodige Säure. HJO_2 (?).

Sementini hielt die durch Dest. eines Gemenges von J und $KClO_3$ oder durch Einw. von Joddampf auf geschmolzenes $KClO_3$ erhaltene gelbe, dicke, Lackmus rötende, bei 50° in gelben Dämpfen sich verflüchtigende Fl., welche nach Wöhler Chlorjod ist, und die bernsteingelbe Fl., welche er durch Einw. des von ihm erhaltenen Jodoxyds (s. oben) auf wss. Jodsäure erhielt (nach Gmelin wahrscheinlich wss. HJO_3 mit etwas Jod), für jodige Säure.

Die Kristalle, welche durch freiwillige Verdunstung einer Lsg. von Jod in Natronlauge oder wss. Na_2CO_3 entstehen, Mitscherlich (*Pogg.* **11**, (1827) 162; **17**, (1829) 481), enthalten wohl Natriumjodidjodat ($NaJ,NaJO_3,10H_2O$), nicht, was Mitscherlich ebenfalls als möglich betrachtete, das Salz einer jodigen Säure $OJ_2(OH)_2$, demnach $OJ_2(ONa)_2,10H_2O$, da kalter A. NaJ auszieht und $NaJO_3$ zurückläßt, und nach Penny (*Ann.* **37**, (1841) 202) die wss. Lsg. der Kristalle beim Verdunsten zuerst $NaJO_3$ auskristallisieren läßt, überdies auch die Verb. durch Zusammenkristallisieren von $NaJO_3$ mit überschüssigem, konz., wss. NaJ erhalten wird. Vgl. Bd. II, 1, S. 379.

Bei der Einw. von Ozon auf J entsteht außer HJO_3 auch noch eine sauerstoffärmere Verb., welche von Ogier (*Compt. rend.* **85**, (1877) 957) als Jodtrioxyd, J_2O_3, angesehen wird. — Hellgelbes, sehr leichtes Pulver, welches an feuchter Luft zu einem Syrup zerfließt und auf Zusatz von mehr W. sich in freies J und HJO_3 zerlegt. Bei 125° bis 130° zersetzt es sich unter Entw. von J und O unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von HJO_3, der erst bei höherer Temp. zersetzt wird. Ogier. — Durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Einw. von Ozon auf J hat Ogier (*Compt. rend.* **86**, (1878) 772) sämtliche Oxydationsstufen des J bis zur Perjodsäure erhalten. Läßt man auf ein Gemenge von Joddampf und O in einer Röhre den elektrischen Strom einwirken, so erhält man in den verschiedenen Teilen der Röhre die verschiedenen Jodoxyde. Im unteren Teile schlägt sich *jodige Säure* nieder, oberhalb derselben bemerkt man eine citronengelbe Schichte von *Unterjodsäure*, noch höher gegen den Raum, an welchem sich der elektrische Strom entwickelt, sammelt sich *Jodsäure* an und dieser Raum selbst wird mit einer glänzenden, weißen Schicht von *Perjodsäure* bekleidet. Einige Versuche lassen sogar vermuten, daß auch noch ein höheres Oxyd sich bilden kann. Ogier. — Über die Einw. von O_3 auf Jod s. auch bei Ozon, Bd. I, 1, S. 43. — Über die Zers. des J_2O_3 durch W. s. auch Chrétien (*Compt. rend.* **123**, (1896) 814). — Wenn man in eine w. Lsg. von HJO_3 in H_2SO_4 Jod im Überschusse zufügt, so schwärzt sie sich und es scheiden sich gelbe Kristalle von der Formel $J_2O_3,SO_3,{}^1/_2H_2O$ ab. Chrétien. — Vgl. a. S. 391.

Über die Annahme der vorübergehenden B. von HJO_2 bei der Rk. zwischen HJO_3 und SO_2 s. S. 354 bei HJO_3. — Nach E. Brunner (*Z. physik. Chem.* **56**, 321; *C.-B.* **1906** II, 1233) entsteht allgemein Jodat immer nur aus Jodit, und zwar verläuft diese letzte Stufe der Rk. immer schnell. Die erste Reaktionsstufe verläuft nach dem Schema: $JO_2' + HOJ = J' + HJO_2$, die zweite Stufe vielleicht nach: $2JO_2' = JO' + JO_3'$. Brunner.

D. Sog. Jodunterjodsäure(?).

Man erhitzt 1 T. HJO_3 und 5 T. konz. H_2SO_4, bis sich mit dem O auch Joddämpfe entwickeln, läßt die aus der dunkelgrün gefärbten Säure bei mehrtägigem Stehen unter einer Glasglocke sich absetzenden, gelben Kristallkrusten auf einem porösen Ziegelstein über konz. H_2SO_4 abtropfen, setzt sie dann der Einw. feuchter Luft aus, zerreibt, wäscht sie mit W., dann mit A. und trocknet. Die Substanz enthält so noch etwa 1% H_2SO_4. Um sie völlig rein zu erhalten, behandelt man „Unterjodsäure" (oder auch die schwefelsäurehaltige

„Jodunterjodsäure") mit alkoh. Alkali, zersetzt die entstandene Verb. durch W., wobei größtenteils Alkalijodat und J sich bilden, aber auch etwas Jodunterjodsäure, die man zur völligen Reinigung nochmals der gleichen Behandlung unterwirft. Millon. — Ockergelbes Pulver, unveränderlich im Licht und in trockener und feuchter Luft. Zus. $J_{10}O_{19}$. — Millon vermutet, daß die Jodunterjodsäure eine Verb. des unbekannten Jodtrioxyds mit dem gleichfalls hypothetischen Perjodsäureanhydrid: $J_{10}O_{19} = J_2O_7,4J_2O_3$.

Zersetzt sich beim Erwärmen auf 130° bis 150° in Jodtetroxyd und Jod: $2J_{10}O_{19} = 19JO_2 + J$. — Gegen W., A., Säuren und wss. Alkalilaugen verhält sie sich im allgemeinen wie das Jodtetroxyd; doch wird sie schon durch k. W. langsam zersetzt. Alkoh. Alkalilaugen färben sie violett. Millon.

Die Jodunterjodsäure vereinigt sich mit Schwefelsäure. Die aus ihrer Lsg. in h. konz. H_2SO_4 oder aus der von HJO_3 in H_2SO_4 beim Abkühlen zuerst sich absetzenden Kristalle betrachtet Millon als $J_{10}O_{19},10H_2SO_4$. — Die später sich bildenden Absätze enthalten immer weniger, zuletzt nur etwas über die Hälfte H_2SO_4. — Orangegelbe Kristallkrusten, die durch W. und durch A. in H_2SO_4, HJO_3 und J durch langsame Einw. von nicht zu feuchter Luft in H_2SO_4 und Jodunterjodsäure zersetzt werden. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 345 u. 353). S. auch Ditte (*Compt. rend.* **70**, (1870) 621). Vgl. auch unter C).

E. Jodtetroxyd. J_2O_4.

I. *Bildung.* — Bei Einw. starker HNO_3 auf J in der Kälte, Millon, oder, nach Kämmerer (*J. prakt. Chem.* **83**, 65; *J. B.* **1861**, 134), bei Zers. der dadurch entstandenen Nitrojodsäure (J_2O_5, in der 1 At. O durch 2 Gruppen NO vertreten ist) — vgl. S. 385 — in CO_2 oder Luft. Beim Erhitzen von Jodsäure mit konz. H_2SO_4. Millon. — Durch Einw. des elektrischen Stroms auf ein Gemenge von Joddampf und Sauerstoff (vgl. unter C)). Ogier (*Compt. rend.* **86**, (1878) 772).

II. *Darstellung.* — 1. Man reibt trockenes, fein zerteiltes J mit dem zehn- bis zwölffachen Gewicht HNO_3 von mindestens 1.486 spez. Gew. zusammen, nötigenfalls unter Erneuerung der Säure, bis es vollständig in ein voluminöses, gelbes Pulver verwandelt ist, läßt dieses, nachdem die überschüssige Säure abgegossen war, auf einem Trichter, dessen Hals mit Asbest verstopft ist, abtropfen, setzt es auf einem Thonteller der Luft aus, so lange es noch Dämpfe von HNO_3 ausstößt, und läßt es unter einer Glocke über Kalkhydrat stehen, bis es sein Aussehen nicht mehr ändert. Man entfernt beigemengte HJO_3 und J durch Waschen mit W., dann mit A. und trocknet an der Luft oder über konz. H_2SO_4. Millon. — 2. Die durch Einw. von Salpetersäure oder einer Mischung aus gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und rauchender Salpetersäure (nicht roter, welche Jodsäure bildet) erhaltene Verb. wird mit einem Strom von trockenem CO_2 behandelt, wobei sie in NO und Unterjodsäure zerfällt. Bei Behandlung mit trockener Luft bleibt ein Gemenge von HJO_3 und Unterjodsäure zurück. Kämmerer. — 3. Man erhitzt 1 T. HJO_3 mit 5 T. konz. H_2SO_4 bis zur reichlichen Entw. von O, hört aber damit auf, sobald sich Joddämpfe zu zeigen beginnen, läßt die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte abgeschiedenen Kristallkrusten auf einem Thonteller über konz. H_2SO_4 abtropfen, bringt sie in mäßig feuchte Luft und wäscht nach beendeter Zers. mit W., dann mit A. Der so erhaltenen Säure hängt etwa 1 % H_2SO_4 hartnäckig an; der größte Teil der Unterjodsäure ist bei der Zers. in J und HJO_3 zerfallen. Millon. — 4. Am zweckmäßigsten erhitzt man Jodunterjodsäure ein bis zwei Stunden lang auf 130° bis 150°, wäscht mit W., dann mit A. und trocknet. Millon.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Schwefelgelbes, nach 3) ockergelbes, amorphes, Millon, citronengelbes Pulver, Ogier; unl. in W. und A., unveränderlich im Licht, in trockener und feuchter Luft, in k. W. und in Alkohol. Millon.

IV. *Chemisches Verhalten.* — Beim Erhitzen auf 170° bis 180° zerfällt die Unterjodsäure in J und HJO_3. Sd. W. bewirkt ziemlich schnell dieselbe Zers. — Chlorwasserstoffsäure wandelt sie schnell in Chlorjod um und entwickelt, wenn sie konz. ist, Cl. — HNO_3 wirkt in der Kälte nicht, in der Hitze wie sd. W. ein. — Wss. Alkalilaugen zersetzen sie sofort unter B. von Jodat und den durch Einw. von J auf Alkalilaugen entstehenden Prodd. Millon. — Alkoh. Alkalilaugen färben die Verb. ziegelrot unter B. einer in Berührung mit dem A. wenig beständigen Verb., die nur durch schnelles Abscheiden und Trocknen über konz. H_2SO_4 teilweise unzersetzt erhalten werden kann. Diese Verb. zerfällt mit W. sofort zu J und Jodat, bildet aber zugleich eine kleine Menge Jodunterjodsäure. Millon.

V. *Jodtetroxyd und Schwefelsäure.* — In kalter, konz. H_2SO_4 unl., löst sich J_2O_4 reichlich in w. H_2SO_4; beim Erkalten der erhaltenen Lsg. erscheinen gelbe Kristallkrusten einer Verb. beider, welche auch durch mäßiges Erhitzen von HJO_3 mit konz. H_2SO_4 erhalten werden. Der erste Absatz hat die Zus. JO_2,H_2SO_4. (Gef. im Mittel 12.50 % O, 38.09 % H_2SO_4; ber. 12.45 % O, 38.13 % H_2SO_4.) Die späteren Absätze enthalten immer weniger H_2SO_4, zuletzt wenig mehr als die Hälfte. Mit W., A. oder bei schneller Zers. an sehr feuchter Luft zerfällt die Verb. in J, HJO_3 und H_2SO_4; bei langsamer Zers. an feuchter Luft wird auch etwas unzersetztes J_2O_4 abgeschieden. Millon.

			Millon im Mittel
J	127	79.87	80.02
2O	32	20.13	19.98
JO_2	159	100.00	100.00

F. Jodtetroxyd-Jodpentoxyd(?).

Erzeugt man durch Einw. von trockenem SO_2 auf J_2O_5 bei 100° Schwefeltrioxyd-Jodpentoxyd (vgl. S. 347) und läßt bei derselben Temp. unter öfterem Umschütteln SO_2 weiter einwirken, so scheidet sich viel J ab, die Masse ballt sich zusammen und haftet an den Gefäßwänden. Man stellt sie 24 Stunden lang unter eine Glasglocke über W., wäscht mit A. und W. das J und den größten Teil der H_2SO_4 fort und behält als Rückstand Jodtetroxyd-Jodpentoxyd mit etwas Schwefelsäure verunreinigt. Kämmerer. Vgl. dagegen Ditte (S. 347). — Braungelbes Pulver, welches sich an der Luft nicht zersetzt, aber Feuchtigkeit daraus aufnimmt. Zus. J_6O_{13} (gefunden $J_6O_{12.99}$ bis $J_6O_{13.11}$), wahrscheinlich $4JO_2,J_2O_5$ oder vielleicht $2J_2O_3,J_2O_7$. Kämmerer.

Zerfällt bei 100° in J und HJO_3. W. bewirkt in der Kälte langsam, bei 100° schnell, dieselbe Zers. — Wss. SO_2 verwandelt sie in HJ. — Chlorwasserstoffsäure bildet Cl und Chlorjod. — Verd. HNO_3 löst sie unter Jodausscheidung, rauchende oxydiert sie zu HJO_3. — Wss. Alkalilaugen bilden unter Jodausscheidung Alkalijodat; alkoh. Alkalilaugen wirken bei gewöhnlicher Temp. nicht ein. — A., Ae., Essigäther, CS_2 sind selbst bei Siedehitze ohne Wirkung. Kämmerer (*J. prakt. Chem.* **83**, 73 und 76; *J. B.* **1861**, 134).

G. HJ_7O_3.

Auf wasserfreie Perchlorsäure reagiert J unter B. einer kristallinischen, äußerst hygroskopischen Substanz, welche beim Erhitzen J abgibt und J_2O_5 zurückläßt. Mit W. reagiert sie unter B. von J und HJO_3. Die Verb. hat die Zus. HJ_7O_3. — Bei der Zers. der bei 70° getrockneten Substanz mit W. gef. 81.7 % J, ber. 81.2 %. — Michael u. Conn (*Am. Chem. J.* **25**, 89; *C.-B.* **1901** I, 661).

H. Jodpentoxyd. Jodsäureanhydrid. J_2O_5.

I. *Bildung und Darstellung.* — 1. Wird durch Einw. von H_2SO_4 auf HJO_3 bei 170° erhalten. Millon. Als weißes Pulver, Ditte, aus schwefel-

säurehaltiger Lsg. in kleinen Kristallschuppen. RAMMELSBERG. S. auch CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **123**, (1896) 814; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 358; *J. B.* **1896**, 360; **1898**, 386). — 2. Bei der Behandlung von HJO_3 mit konz. HNO_3 erhält man Kristalle von J_2O_5, welche bei 170° nur 0.8% W. abgeben. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 563; *J. B.* **1889**, 362). — 3. Läßt man unter gewissen Vorsichtsmaßregeln J und Cl_2O_7 aufeinander einwirken, so erhält man ein weißes Pulver, welches bei 100° $HClO_4$ abgibt und J_2O_5 zurückläßt. MICHAEL u. CONN (*Am. Chem. J.* **25**, 89; *C.-B.* **1901** I, 661). (S. auch oben bei HJ_7O_3.) — 4. J_2O_5 entsteht beim Erhitzen von Perjodsäure (s. dort). LAMB (*Am. Chem. J.* **27**, 134; *C.-B.* **1902** I, 702). — 5. Die Verb. wird auch durch Erhitzen von HJO_3 bis 180° erhalten. (Vgl. bei HJO_3.) — 6. Bildet sich auch, wenn man Cl_2O, gasförmig oder in CCl_4 gelöst, auf Chlorjod einwirken läßt gemäß: $5Cl_2O + 2JCl_3 = J_2O_5 + 8Cl_2$. BASSET u. FIELDING (*Chem. N.* **54**, (1886) 205).

Eine direkte Verb. der beiden Elemente (J und O) konnte weder in der Kälte, noch bei 500°, noch bei Rotglühhitze beobachtet werden. BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1408). — Auch bei Ggw. von Platinschwamm oder Platinasbest konnte eine Vereinigung der beiden Elemente nicht erzielt werden. WEHSARG (*Ber.* **17**, (1884) 2896).

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes Pulver, DITTE; kleine Kristallschuppen, RAMMELSBERG; abgeplattete, aus trapezoïdalen Blättern geformte Kristalle. LESCOEUR. — Riecht schwach, dem J ähnlich, SERULLAS, schmeckt sehr sauer und herb. H. DAVY. — D.⁹ 4.7987, KÄMMERER; D.⁰ 4.487, DITTE (*Compt. rend.* **70**, (1870) 621); 4.250, FILHOL; in W. ll., unl. in Ae., CS_2, $CHCl_3$ und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. — Bildungswärme von J_2O_5 : +45029 cal., THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, (1883) 164); +46800 cal. BERTHELOT.

III. *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — Zerfällt bei 300°, DITTE, nahe bis zur Temp. des sd. Baumöls erhitzt, im Augenblicke, wo es schmilzt, in O und Jod. H. DAVY.

2. *Gegen den elektrischen Strom.* — Beim Durchleiten des elektrischen Stroms durch die geschmolzene Verb. findet Zers. statt, die aber vielleicht nur vom Erhitzen herrührt, da Schmp. und Zersetzungstemperatur sehr nahe zusammenliegen. CONNELL.

3. *Gegen Wasserstoff.* — Wasserstoffgas wirkt bei gewöhnlichem Druck für sich nicht ein, selbst nicht bei 300°; im zugeschmolzenen Rohr bildet es bei 250° W. und J; dieselbe Zers. findet in Ggw. von Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temp. statt. DITTE.

4. *Gegen NH_3 und NO.* — NH_3-Gas wirkt nicht bei gewöhnlicher Temp.; gelinde Erwärmung leitet aber eine lebhafte, von selbst fortschreitende Zers. in N, J und W. ein: $3J_2O_5 + 10NH_3 = 10N + 6J + 15H_2O$. DITTE. — Gasförmiges NO wirkt auf J_2O_5 nicht ein, auf eine Lsg. derselben in konz. H_2SO_4 nicht bei gewöhnlicher Temp., langsam bei 100°. KÄMMERER.

5. *Gegen H_2S.* — H_2S wirkt unter starker, bisweilen bis zur Entzündung gehender Erhitzung ein unter B. von W., HJ, J und Schwefel. DITTE.

6. *Gegen SO_2.* — Mit erwärmtem J_2O_5 bildet SO_2 Schwefeltrioxyd und Jod. DITTE. In dieser Weise verläuft die Zers. bei gewöhnlicher Temp.; läßt man aber völlig trockenes SO_2 bei 100° auf gepulvertes J_2O_5 einwirken, so beginnt erst nach längerer Zeit die Einw. unter Entw. von etwas Joddampf. Dabei bildet sich schnell hellgelbes, körnig kristallinisches Schwefeltrioxyd-Jodpentoxyd von der Zus. $5J_2O_5,SO_3$ (mit im Mittel 70.20% J, 23.29 O, 4.58 SO_3; ber. 72.57% J, 22.86 O, 4.57 SO_3), welches an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und sich damit, so wie auf Zusatz von W. oder wss. Alkalilaugen unter Ausscheidung von J, dagegen mit alkoh. KOH und mit absolutem A. und Ae. ohne Ausscheidung desselben

zu HJO_3 und H_2SO_4 oder Jodat und Sulfat zersetzt. KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **83**, 72; *J. B.* **1861**, 134). — Nach DITTE existiert diese Verb. nicht. Bei Einw. von SO_2 färbt sich zwar der noch nicht angegriffene Teil des J_2O_5 citronengelb durch Aufnahme von J und H_2SO_4, wird aber von selbst weiß, indem das J kristallisiert. Bei hinlänglich langer Einw. findet vollständige Zers. zu J und H_2SO_4 statt. (Vgl. auch S. 346 bei F.) — In H_2SO_4 gelöstes J_2O_5 wird durch SO_2 weder in der Kälte noch bei 100° zersetzt.

7. *Gegen HCl.* — HCl-Gas gibt mit J_2O_5 bei gewöhnlicher Temp. unter Wärmeentwicklung W. und JCl_3 (und Cl). DITTE.

8. *Gegen CO.* — CO ist bei gewöhnlicher Temp. ohne Einw. Wird aber das J_2O_5 an einem Punkte erhitzt, so beginnt die B. von CO_2 und J, welche bei lebhaftem Gasstrom ohne äußere Erhitzung von selbst fortschreitet, unter Wärmeerzeugung, aber ohne Erglühen. DITTE. — Die Rk. erfolgt nach: $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$ und dient zur Bestimmung von CO in der Luft. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **126**, 931; *C.-B.* **1898** I, 999). S. auch JAUBERT (*Compt. rend.* **141**, 1233; *C.-B.* **1906** I, 317); GAUTIER (*Compt. rend.* **142**, 15; *C.-B.* **1906** I, 317); A. LÉVY u. PÉCOUL (*Compt. rend.* **140**, 98; *C.-B.* **1905** I, 561).

9. *Sonstiges.* — Ähnlich wie durch CO wird J_2O_5 auch durch C_2H_2 (ebenso durch C_2H_4), nicht aber durch gesättigte Kohlenwasserstoffe reduziert. GAUTIER (*Compt. rend.* **126**, 931; *C.-B.* **1898** I, 999). S. auch GAUTIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, (1901) 26, 71, 73). — Die Rk. erfolgt nach: $J_2O_5 + C_2H_2 = J_2 + 2CO_2 + H_2O$. 1 Vol. C_2H_2 wirkt also auf J_2O_5 ebenso energisch wie 5 Vol. CO. G. F. JAUBERT (*Compt. rend.* **141**, 1233; *C.-B.* **1906** I, 317). — An Kohle, Schwefel, Harze, Zucker und feingeriebene, leicht verbrennliche Metalle gibt J_2O_5 in der Hitze den O unter Verpuffung ab. — Über das chemische Verhalten der in W. gelösten Verb. s. bei HJO_3.

IV. *Anwendung.* — In der chemischen Analyse. (Vgl. unter III, 8).)

J. Jodsäure. HJO_3 oder $H_2J_2O_6$.

(*Jodsäurehydrat*). *Tioxyjodsäure*, KÄMMERER.

Übersicht: I. *Vorkommen,* S. 348. — II. *Bildung,* S. 348. — III. *Darstellung,* S. 350. — IV. *Physikalische Eigenschaften.* a) Feste Jodsäure, S. 352. — b) Wässerige Jodsäure, S. 353. — c) Jodsäurehydrat, S. 354. — V. *Chemisches Verhalten,* S. 354. — VI. *Konstitution der Jodsäure und der Jodate,* S. 357. — VII. *Jodate,* S. 358. — VIII. *Physiologische Wirkung der Jodsäure,* S. 363. — IX. *Anwendung der Jodsäure und der Jodate,* S. 363. — X. *Analytisches,* S. 363.

I. *Vorkommen.* — Findet sich in Form von Salzen im Chilesalpeter und in gewissen Phosphaten. Vgl. S. 291 bei J, Vorkommen, 3).

II. *Bildung.* — Wird nicht durch direkte Vereinigung von J und O, aber als HJO_3 oder Jodat, durch Einw. von J oder Jodverbindungen auf sauerstoffhaltige Verbb. erhalten, oder durch Zers. anderer Oxydationsstufen des Jods.

1. *Aus wss. J oder wss. HJ durch den elektrischen Strom.* — Bei Einw. des elektrischen Stroms auf wss. Jod oder wss. Jodwasserstoffsäure nach: $J + 3H_2O = HJO_3 + 5H$. RICHE (*Compt. rend.* **46**, 348; *J. B.* **1858**, 101). Da nach CONNELL, MAGNUS u. BUFF (vgl. 6. Aufl. I, 2, 297) wss. Jodsäure durch den elektrischen Strom unter Entw. von O zersetzt wird, so stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewichtszustand zwischen J und wss. HJO_3 her.

2. *Durch Zersetzung des $AgJO_3$ mittels Jods.* — Das $AgJO_3$ wird aus dem schön kristallisierenden Ammoniumsalz, welches aus $(NH_4)_2CO_3$ und $Ba(JO_3)_2$ schon in der Kälte entsteht, dargestellt. KÄMMERER (*Pogg.* **138**, 227; *J. B.* **1871**, 227).

3. *Aus $HBrO_3$ und Jod.* — Bei der Einw. von wss. $HBrO_3$ auf J, besonders beim Erwärmen, erfolgt die Rk.: $HBrO_3 + J = HJO_3 + Br$. KÄMMERER (*Pogg.* **138**, (1871) 400).

4. *Aus Chlor und Jod.* — Überschüssiges Cl und viel W. (bei wenig W. entsteht Chlorjod) bilden mit Jod HCl und HJO_3: $J + 5Cl + 3H_2O = 5HCl + HJO_3$. Gay-Lussac. Damit das J vollständig in HJO_3 übergeht, müssen auf 1 T. J mindestens 20 T. W. vorhanden sein. Sodini (*Ber.* **9**, (1876) 1126). (Vgl. bei JCl_3.) Bei Ggw. von nicht überschüssigem Alkalihydroxyd entstehen Chlorid und Alkalijodat, Gay-Lussac; Überschuß von Alkalihydroxyd veranlaßt B. von Perjodat. Magnus u. Ammermüller.

5. *Aus Jod (oder Jodiden) und Sauerstoffverbindungen des Chlors.* — Bei der Einw. von HOCl und Hypochloriten, von ClO_2, H. Davy, von $HClO_3$, Kämmerer, auf J, wobei zugleich Chlorjod auftritt. — Wird bei Einw. von alkoh. Jodlösung auf überschüssige wss. Hypochloritlösung durch allmählichen Zusatz der ersteren die Erwärmung der Fl. vermieden, so bildet sich nur Jodat, kein Chlorjod. Flight (*Z. f. d. ges. Naturw.* **23**, 250; *J. B.* **1864**, 147). — Man stellt durch Einw. von Chlorkalklsg. auf J, NaJ oder KJ zunächst $Ca(JO_3)_2$ her. (Eine filtrierte Lsg. von Chlorkalk wird so lange zur KJ-Lsg. zugefügt, bis keine Jodausscheidung mehr erfolgt; es kristallisiert $Ca(JO_3)_2,5H_2O$.) Durch H_2SO_4 läßt sich daraus HJO_3 gewinnen. E. Reichhardt (*Arch. Pharm.* [3] **5**, 109; *J. B.* **1874**, 249). — Beim Erhitzen von J mit wss. $KClO_3$ entstehen KCl, KJO_3 und Cl. Millon; Jacquelain. Es bildet sich dabei durch Einw. des Cl auf das J viel Chlorjod. Kämmerer. Der von Millon zur Darst. des KJO_3 nach dieser Methode vorgeschriebene Zusatz von $^1/_{80}$ des Jods an HNO_3 ist nach Jacquelain überflüssig. (Vgl. unten.) — Nach Basset (*J. Chem. Soc.* **57**, 761; *J. B.* **1890**, 452) erfolgt der Prozeß nach: $10KClO_3 + 6J_2 + 6H_2O = 6KHJ_2O_6 + 4KCl + 6HCl$. Bei weiterem Eindampfen der Lsg. entwickelt sich Cl neben JCl nach: $12KHJ_2O_6 + 8KCl + 12HCl = 11KHJ_2O_6 + 9KCl + 6H_2O + JCl + JCl.HCl + 4Cl_2$. Zur Einleitung der Rk. ist die Ggw. einer geringen Menge Säure nötig. — Nach Thorpe u. Perry (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1840) verläuft die Rk. der Hauptsache nach gemäß: $2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$. Bei vorsichtigem Arbeiten verläuft diese Rk. quantitativ. — Aus Versuchen, welche M. Schlötter (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 270) mit wechselnden HNO_3-Mengen durchführte, ergab sich, daß bei niederer Säurekonzentration die Rk. hauptsächlich nach: $10KClO_3 + 6J_2 = 10KJO_3 + 2HJO_3 + 10HCl$, bei höherer nach: $2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$ verläuft. Die Rolle der HNO_3 läßt sich darstellen durch: $J_2 + 6NO_3' = 2JO_3' + 6NO_2'$ und $2ClO_3' + 6NO_2' = Cl_2 + 6NO_3'$. HNO_3 wirkt also als Katalysator. JCl bildet sich nur bei Anwendung der molekularen Mengen von $KClO_3 : J_2 = 1 : 1$. M. Schlötter. (Vgl. oben Millon.) — Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen KJ und $KClO_3$ bis zur Zersetzungstemp. des KJO_3 entstehen KCl und KJO_3. Stas. — Über die Einw. von Chloraten auf J s. auch S. 146.

6. *Aus KJ und Sauerstoff oder Ozon.* — Schwach befeuchtetes KJ gibt mit Ozon KJO_3 und freies J. Auch durch inaktiven O wird bei 400° bis 450° KJ in KJO_3 verwandelt. Die Wärmeentwicklung bei Aufnahme von gewöhnlichem O durch KJ ist +44100 cal. Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1408).

7. *Aus Jod und HNO_3.* — Mit konz. HNO_3 bildet Jod HJO_3 und NO_2. Connell. Nach Millon bildet sich zunächst eine Verb. von HNO_3 und Jodtetroxyd, nach Kämmerer Nitrojodsäure. Vgl. S. 350.

8. *Aus Jod und verschiedenen Oxyden und Hydroxyden.* — Durch Einw. von wss. Alkali- und Erdalkalihydroxyden, teilweise auch von Magnesia und W. auf J entsteht auf 5 Mol. Jodid 1 Mol. Jodat: $6KOH + 6J = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$. Gay-Lussac. Dieselbe Umsetzung erfolgt beim Zusammenbringen von HgO mit J und W., Colin, und von Ag_2O mit alkoh. Jodlsg., Serullas.

Aus wss. $AgNO_3$ und überschüssigem J entstehen freie HJO_3 und HNO_3 neben AgJ. LASSAIGNE (*J. chim. méd.* **9**, (1833) 508). Über die zunächst wahrscheinlich stattfindende B. von HOJ oder Hypojoditen vgl. S. 340. — Beim Kochen vom J in Ggw. von w. W. oder A., Benzin, Aceton, CCl_4 mit überschüssigem HgO am Rückflußkühler entsteht $Hg(JO_3)_2$; darauf ist die jodierende Wrkg. von J und HgO auf aromatische Verbb. zurückzuführen. E. LIPPMANN (*Ber.* **7**, (1874) 1773). — Über die Einw. von J auf HgO s. auch K. BRÜCKNER (*Monatsh.* **27**, 341; *C.-B.* **1906** II, 592). Vgl. S. 340. — Gelöste Hypojodite gehen allmählich vollständig in Jodate über: $KOJ + 2HOJ = KO_3J + 2HJ$. Die Rk. erfolgt mit sehr großer Geschwindigkeit und um so langsamer, je größer der Überschuß an freiem Alkalihydroxyd ist. Temperaturerhöhung und Vermehrung des freien KJ beschleunigt die Geschwindigkeit der Jodatbildung. FOERSTER u. GYR (*Z. Elektrochem.* **9**, 1; *C.-B.* **1903** I, 311). — Die Geschwindigkeit der B. von KJO_3 ist bei großem Überschuß von KOH (farblose Lsg.) annähernd proportional den Konzentrationen von OJ′, J′ und HOJ. Bei Jodüberschuß sind die Verhältnisse verwickelter, die Geschwindigkeit nimmt mit wachsender KOH- oder J_2-Konzentration zu, bei Zufügung von KJ ab. Gibt man beständig KOH zu, so daß die Lsg. von braun in farblos übergeht, so durchschreitet die Geschwindigkeit ein Maximum. FORSTER (*J. Phys. Chem.* **7**, 640; *C.-B.* **1904** I, 1392). — S. auch F. FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig* **1905**, S. 352); PÉCHARD (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1453). Vgl. auch S. 342 bei HOJ.

9. *Durch Elektrolyse von Jodidlösungen.* — Vgl. S. 358, Jodate.

10. *Aus anderen Jodsauerstoffverbindungen.* — Durch Zers. der HOJ, der wss. Hypojodite, bei der Zers. von J_2O_4 (vgl. dort) und der Perjodsäure (vgl. dort). Vgl. auch unter 8).

11. *Aus Jodiden und $KMnO_4$.* — Wss. $KMnO_4$ oxydiert gelöste Jodide vollständig zu Jodaten. HEMPEL (*Ann.* **107**, 100; *J. B.* **1858**, 100); W. LINDNER (*Jacobsens chem.-techn. Repert.* **1868**, 1, 102); REINIGE (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 39). S. auch S. 336.

12. *Sonstiges.* — Über die Oxydation von J mittels Chromsäure und H_2SO_4 s. WALZ (*Chem. N.* **26**, (1872) 245). — Aurioxyd zersetzt sich mit J bei Ggw. von W. in HJO_3 und Gold: $6J + 5Au_2O_3 + 3H_2O = 6HJO_3 + 10Au$. COLIN. — Unter der Einw. von feuchtem Ozon verwandelt sich J unmittelbar in Jodsäure. Vgl. OSTWALD (*Grundlinien d. anorg. Chem. Leipzig* **1904**, S. 246). Vgl. S. 344. — Bei der durch niedere Organismen hervorgerufenen Salpeterbildung werden Jodide in Jodate verwandelt. Daraus ergibt sich, daß auch die Jodate im Chilesalpeter im Laufe der Nitrifikation auf Kosten vorhandener Jodide entstanden sein dürften. A. MÜNTZ (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1136). — HJO_3 bzw. Jodate entstehen sekundär aus primär gebildetem HOJ bzw. Hypojoditen bei der Zers. von N_3J durch W. bzw. Alkalien (s. bei N_3J S. 377 u. S. 343). HANTZSCH (*Ber.* **33**, (1900) 522). — J wird durch Persulfate zu Jodsäure oxydiert. H. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22**, 388; *C. B.* **1901** I, 558).

III. *Darstellung.* 1. *Aus J und HNO_3.* — Man oxydiert J durch längeres Kochen mit konz. HNO_3. CONNELL. — Man erhitzt in einem Kolben von schwerangreifbarem Glase 1 T. J mit 10 T. HNO_3, D. 1.5, dampft zur Trockene, löst den festen gelblichen Rückstand, um ihn von HNO_3 zu befreien, wieder in W., dampft nochmals zur Trockene und erhitzt den weißen Rückstand so lange auf 200°, bis die HJO_3 vollständig in Anhydrid umgewandelt und mit dem W. die letzte Spur der darin enthaltenen HNO_3 weggegangen ist. Bei Anwendung von Retorten von gewöhnlichem Glase enthält die Säure Spuren von Na und Ca,

die nicht daraus zu entfernen sind. Man erhält so nur 1/4 vom Gewicht des angewandten J an Säure. STAS (*Ges. d. chem. Prop.*, übers. v. ARONSTEIN, Leipzig **1867**, 117; *J. B.* **1867**, 162). — Eine ähnliche Vorschrift hatte schon CONNELL gegeben. Er empfiehlt, um die Verflüchtigung des J zu verhüten, die Anwendung eines Kolbens mit langem, engem Halse, der die fünfzigfache Menge der angewandten Fl. fassen kann und den man nur am Boden erhitzt, während man das sublimierte J häufiger herunterspült. Die HNO_3 muß möglichst konzentriert sein; die von SERULLAS empfohlene Beimischung von N_2O_4 gewährt keinen Vorteil. — DUFLOS (*Schw.* **62**, (1831) 496) empfiehlt HNO_3, D. 1.55, möglichst frei von N_2O_4; sie fängt schon in der Kälte zu wirken an; Säure von D. 1.35 bildet selbst beim Kochen keine HJO_3; N_2O_4 ist schädlich, sie fällt aus HJO_3 wieder J; vgl. dagegen unten. — Nach MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 331) bildet schon HNO_3, welche auf 1 Mol. HNO_3 4 Mol. W. enthält (D. etwa 1.42), nicht mehr HJO_3, sondern löst nur in der Hitze das J und läßt es beim Erkalten unverändert auskristallisieren; Säure, welche 2 bis 3 Moll. W. enthält, bildet beim Erhitzen HJO_3; solche mit 2 Mol. oder weniger W. wirkt schon in der Kälte ein, zunächst Nitrojodsäure bildend (vgl. S. 358); Zusatz von N_2O_4 zu verdünnterer Säure kann nach ihm insofern günstig wirken, als sie durch Zerfallen in HNO_2 und HNO_3 die Wirkung der angewandten Säure verstärkt. — BOURSON (*Compt. rend.* **13**, (1841) 1111; *J. prakt. Chem.* **25**, 398) erwärmt gelinde 1 T. J und 4 T. HNO_3, wodurch das J mit geringem Verlust fast ganz in HJO_3 umgewandelt werden soll. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 332; *J. B.* **1850**, 270) erhitzt 1 T. J mit 40 T. HNO_3, D. 1.5, eine Stunde lang auf 60°. Beide dampfen die Fl. einfach zur Trockene ab, wodurch wohl, ebenso wie nach der Angabe von BOUTIN (*J. Pharm.* **19**, 222), (welcher 1 T. aus alkoh. Lsg. durch W. gefälltes J mit 8 T. konz. HNO_3 und 2 T. N_2O_4 erhitzt, die nach dem Eindampfen der Fl. auf 1/3 auskristallisierte HJO_3 in wenig W. löst, durch Zusatz des doppelten Volums HNO_3 fällt, wieder in der dreifachen Wassermenge löst und unter Zusatz von 2/3 Vol. HNO_3 zur Trockne verdampft), eine von W. und von HNO_3 nicht völlig freie HJO_3 erhalten wird. — Man kocht feingepulvertes J mit dem zehnfachen Gewicht rauchender HNO_3 20 bis 30 Minuten. Durch Benutzung eines modifizierten SOXLETH'schen Apparates, der das J enthält, erhält man fast theoretische Ausbeuten an HJO_3 durch kurze Behandlung mit sd. HNO_3. SCOTT u. ARBUCKLE (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 2; *C.-B.* **1901** I, 496).

2. *Aus Jod und Chlor.* — Man verwandelt J, in viel W. verteilt, durch überschüssiges Cl in HJO_3 und entzieht die zugleich gebildete HCl durch Ag_2O. SERULLAS. THOMPSON.

3. *Aus Jod und Sauerstoffverbindungen des Chlors.* — Man leitet ClO_2-Gas über J und bewirkt durch gelindes Erwärmen die Verdampfung des zugleich erzeugten Chlorjods. H. DAVY. — H. DAVY leitet das aus 10 Gran $KClO_3$ mit 40 Gran HCl, D. 1.105, durch behutsames Erwärmen entwickelte Gas durch $CaCl_2$, um es zu entwässern, dann zu 4 Gran Jod. — DÖBEREINER (*Schw.* **16**, (1816) 356) empfiehlt statt der HCl 60 Gran konz. H_2SO_4.

4. *Aus Jodtrichlorid.* — Man behandelt mit W. befeuchtetes JCl_3 mit A. oder Ae., welche HJO_3 zurücklassen. SERULLAS. — $2JCl_3 + 3H_2O = HJO_3 + 5HCl + JCl$. Der A. nimmt hiernach HCl und JCl auf. J wird vollständig mit Chlorgas gesättigt, das erhaltene JCl_3 in einer Flasche durch Schütteln mit groben Glasstücken und wenig W. in ein zartes Pulver verwandelt, und aus dieser mittels eines Trichters, welcher die (mit einer gesättigten Lsg. von Chlorjod abzuspülenden) Glasstücke zurückhält, in eine Schale gegossen. Nach dem Abgießen der wss. Fl., welche JCl enthalten und dadurch nachteilig wirken kann, fügt man zum pulverigen JCl_3 nach und nach unter beständigem Umrühren A. oder Ae., den man so oft dekantiert und erneuert, wie er sich gelb färbt. Es hinterbleibt ein weißes Kristallpulver von reiner HJO_3, welche durch Auflösen in W., Filtrieren und Verdunsten nach Zusatz von H_2SO_4 kristallisiert erhalten werden kann (in diesem Falle aber durch anhängende H_2SO_4 verunreinigt ist). SERULLAS. — Die so erhaltene HJO_3 beträgt 1/7 vom angewandten Jod. LIEBIG (*Pogg.* **24**, (1832) 363).

5. *Aus Jodaten durch Zersetzung mittels Säuren.* — a) Man erhitzt eine wss. Lsg. von $NaJO_3$ mit überschüssiger H_2SO_4 1/4 Stunde bis zum beginnenden Kochen, läßt das Filtrat bei 20° bis 25° stehen, gießt die Mutterlauge, welche Na_2SO_4, H_2SO_4 und wenig HJO_3 enthält, von der angeschossenen HJO_3 ab und wäscht diese mit sehr wenig W. ab. Man erhält so eine reine, ohne

Rückstand verdampfbare Säure. Sollte sie aber noch etwas $NaJO_3$ enthalten, so hat man sie mehrmals mit W. und H_2SO_4 zu erhitzen und kristallisieren zu lassen. SERULLAS.

b) Man zersetzt Baryumjodat durch verd. H_2SO_4. GAY-LUSSAC. — Nach LIEBIG (*Pogg.* **24**, (1832) 362) sättigt man W., worin J verteilt ist, mit Cl, neutralisiert die Fl. mit Na_2CO_3, leitet wieder Cl hindurch, bis das ausgefallene J wieder gelöst ist, neutralisiert wieder mit Na_2CO_3, fällt die so erhaltene Fl., welche NaCl und $NaJO_3$ enthält, durch $BaCl_2$, wäscht und trocknet das ausfallende $Ba(JO_3)_2$, kocht 9 T. desselben mit 24 T. W. und 2 T. konz. H_2SO_4 ½ Stunde und dampft das Filtrat zur Syrupdicke ab; bei mehrtägigem Stehen an der Luft liefert es schöne Kristalle von HJO_3. — Nach KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **79**, 94; *J. B.* **1860**, 94) wird J in heißem Barytwasser gelöst und Cl eingeleitet; oder es wird BaJ_2 in schmelzendes $KClO_3$ eingetragen. — GROSOURDY (*J. Chim. méd.* **9**, (1833) 428) wendet statt des Barytwassers $BaCl_2$-Lsg. an. — MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 400) erhitzt eine Mischung von 80 T. J, 75 T. $KClO_3$, 1 T. HNO_3 und 400 T. W. bis zum Beginn einer reichlichen Entw. von Cl, fällt nach Beendigung der Einw. durch $Ba(NO_3)_2$ oder $BaCl_2$, zersetzt das dadurch erhaltene $Ba(JO_3)_2$ nach oberflächlichem Abwaschen durch Kochen mit einem kleinen Überschuß von verd. H_2SO_4, filtriert, dampft ab und läßt kristallisieren. Die den Kristallen anhängende H_2SO_4 entfernt man nach dem Wiederauflösen durch Zusatz von etwas $Ba(JO_3)_2$, dampft das Filtrat zur Trockene ab und erhitzt stark, um etwa vorhandene, von dem unreinen $Ba(JO_3)_2$ stammende HCl oder HNO_3 zu entfernen. — Nach JACQUELAIN wird auf diese Weise keine vollständige Zers. des $Ba(JO_3)_2$ erreicht, da bei Ggw. einer gewissen Menge HJO_3 das $Ba(JO_3)_2$ nicht gefällt wird; doch soll vollständige Zers. durch die theoretisch erforderliche Menge H_2SO_4 erfolgen, wenn dem in 15 T. W. verteilten $Ba(JO_3)_2$ $^1/_{10}$ seines Gewichts HNO_3 zugesetzt wird. — Nach STAS ist es überhaupt unmöglich, durch Zers. des $Ba(JO_3)_2$ mittelst H_2SO_4 völlig reine Jodsäure zu erhalten. S. auch KÄMMERER (*Pogg.* **138**, (1871) 400). — Man löst 3 T. J in einer Lsg. von 2 T. Barythydrat und 4 T. sd. W., filtriert, wenn die Lsg. neutral und farblos geworden ist. Das unlösliche $Ba(JO_3)_2$ dient zur Darst. von HJO_3 und Jodaten, das l. BaJ_2 zur Darst. von HJ und Jodiden. W. STEWENSON (*Chem. N.* **36**, 201; *J. B.* **1877**, 214). S. auch GROSOURDY (*J. Chim. méd.* **9**, (1833) 428).

c) Unreine HJO_3 mit 1% unverdampfbarem Rückstand erhielt SERULLAS durch Zerlegung von $NaJO_3$ mit überschüssiger H_2SiFl_6 und Eindampfen des Filtrats zur Trockene.

6. *Aus Jod und $AgJO_3$ bzw. $AgNO_3$.* — Man zersetzt $AgJO_3$ in Ggw. von W. durch Jod. KÄMMERER. (Vgl. unter II, 2).) — Man digeriert eine wss. Lsg. von $AgNO_3$ mit überschüssigem Jod, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **9**, (1833) 508), oder trockenes $AgNO_3$ mit alkoh. Jodlösung. WELTZIEN (*Ann.* **91**, 43; *J. B.* **1854**, 724).

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Säure ist entweder HJO_3 oder, falls sie bei Ggw. freier H_2SO_4 kristallisierte, J_2O_5 (vgl. dort) mit anhängender H_2SO_4. RAMMELSBERG (*Pogg.* **46**, (1839) 159; **62**, (1844) 416).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Aus der bis zur Syrupdicke abgedampften Lsg. erhält man durch Abkühlung auf 15° bis 35° die HJO_3 als Kristallpulver, MILLON, durch langsames Verdunsten, RAMMELSBERG, oder durch Abdampfen bei 50° bis 60°, MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, 1; *J. B.* **1856**, 296), in gut ausgebildeten Kristallen. — Über die Kristallisation von HJO_3 aus salpetersaurer Lsg. vgl. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* **1**, 563; *J. B.* **1889**, 362). (Vgl. auch bei J_2O_5.)

a) *Feste Jodsäure.* — α-Modifikation. Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.9388 : 1 : 1.3181. Beobachtete Formen: m{110}, q{011}, r{101}, s{102}, o{1$\bar{1}$1}, x{1$\bar{1}$2}, c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *86°23′; (011) : (01$\bar{1}$) = 74°22′; (101) : (10$\bar{1}$) = *70°55′; (1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$1) = 27°26′; (1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$2) = 46°5′. Vollkommen spaltbar nach r, unvollkommen nach q. SCHABUS (*Kristallgestalten, Wien* **1855**, 34; *J. B.* **1854**, 310).

β-Modifikation: a : b : c = 0.6399 : 1 : 1.1994. Beobachtete Formen: c{001}, m{110}, o{111}, q{011}, t{012}, k{021}. Tafelig nach c. (110) : (1$\bar{1}$0) = *65°14′; (001) : (011) = 50°11′; (001) : (012) = 30°57′; (001) : (111) = *65°48′; (111) : ($\bar{1}$11) = 79°36′; (110) : (011) = 65°33′. Spaltbar vollkommen nach c, ziemlich nach m. MARIGNAC (*Ann. Min.* **9**, (1856) 32; **12**, (1857) 66) und RAMMELSBERG (*Pogg.* **90**, (1853) 12); GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 125).

Weiß, durchscheinend, H. DAVY; durchsichtig, glasglänzend. RAMMELSBERG. Die durch schnelles Abkühlen der konz. Lsg. kristallisierte Säure bildet

ein mattweißes, glänzendes, schweres Pulver. MILLON. Vgl. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* **1**, 563; *J. B.* **1889**, 362). (S. auch unter III).) — Schmeckt sauer und herb. H. DAVY. — D. 4.629, DITTE.

Bildungswärme: $(J,O_3H) = 57963$ cal. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, (1883) 164); 59800 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, 734; *J. B.* **1877**, 109). Vgl. auch THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 133; *J. B.* **1875**, 76).

Über die Löslichkeit von HJO_3 in Wasser s. unter b). — HJO_3 löst sich nach SERULLAS in A.; nach MILLON wird sie von absol. A. nicht gelöst; aber A. von 87% löst HJO_3 (ebenso wie J_2O_5) ziemlich reichlich, fast zur Hälfte seines Gewichtes. — HJO_3 ist unl. in Ae., $CHCl_3$, CS_2 und in Kohlenwasserstoffen.

b) *Wässerige Lösung der Jodsäure.* — Trockene HJO_3 zerfließt nach H. DAVY an feuchter Luft. — Über die Zerfließlichkeit der HJO_3 s. auch H. LESCOEUR (*Compt. rend.* **103**, 1260; *J. B.* **1886**, 150). — Nach SERULLAS ist HJO_3 luftbeständig, aber sehr ll. in W. — Sie löst sich ohne Temperaturänderung sehr leicht in W. zur Fl. von 2.842 spez. Gew. bei 12°.5, die bei 104° siedet. DITTE. Nach KÄMMERER dagegen hat die konzentrierteste wss. Säure (das geschmolzene Hydrat, vgl. unter c)), welche durch Lösen von 1.874 T. J_2O_5 in 1 T. W. entsteht, das spez. Gew. 2.1629 bei 13° und siedet bei 100°. Diese Lsg. ist zähflüssig; sie verwandelt Papier in Pergament; bei —17° erstarrt sie vollständig zu Kristallen (vgl. unter c)).

Gehalt der wss. Jodsäure an J_2O_5 nach KÄMMERER:

Spez. Gew. bei 14° C.	% J_2O_5	Spez. Gew. bei 14° C.	% J_2O_5	Spez. Gew. bei 14° C.	% J_2O_5
1.0053	1	1.2773	25	1.7356	50
1.0263	5	1.3484	30	1.8689	55
1.0525	10	1.4428	35	1.9954	60
1.1223	15	1.5371	40	2.1269	65
1.2093	20	1.6315	45		

Nach MEERBURG (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 330) enthält die bei 30° gesättigte Lsg. 76.70% HJO_3. Nach GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 331) enthält die gesättigte Lsg. bei Zimmertemperatur etwa 76% HJO_3. Verdampft man die Lsg. in einer Schale auf dem Wasserbad, so erhält man leicht eine etwa 85%ige Lsg., welche nach dem Erkalten die Konsistenz eines dicken Sirups besitzt. Bei schnellem Erhitzen der Lsg. auf Uhrgläsern über einer kleinen Flamme konnte man bis auf einen Säuregehalt von 95% konzentrieren, ohne daß sich Kristalle abschieden. Im Vakuum über H_2SO_4 erhält man nach 3 bis 4 Tagen Prodd. mit noch etwa 2% H_2O. Die bei 0° gesättigte Lsg. von HJO_3 enthält 74.1% HJO_3, bei 60° 80.0%, bei 85° 83.0%, bei 101° 85.2% HJO_3. GROSCHUFF.

Spez. Gew. und Volumen der HJO_3-Lsgg. bei 17° nach J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 71):

	spez. Gew.	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Ausdehnung des W.
$HJO_3 + 10H_2O$	1.6609	356	214.34	34.34
„ + 20 „	1.3660	536	392.37	31.37
„ + 40 „	1.1945	896	750.09	30.09
„ + 80 „	1.1004	1616	1468.5	28.5
„ +160 „	1.0512	3056	2907.2	27.2
„ +320 „	1.0258	5936	5786.8	26.8

Nach den Zahlen in der letzten Spalte findet daher bei der Mischung von Jodsäurelösung und W. eine Kontraktion statt. THOMSEN. — Die Maximaltension einer gesättigten Lsg. von HJO_3 ist bei 20° 11.6 mm. LESCOEUR.

Nach THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, (1883) 164) sind die Bildungswärmen $(J_2,O_5,aq) = 43237$ cal.; $(J,O_3,H,aq) = 55797$ cal.; $(J,O_3,K,aq) = 117710$ cal.; $(J_2O_5,H_2O) = +2540$ cal. S. auch THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 1). (Vgl. unter a).)

Molekulare Leitfähigkeit (m) von HJO_3 bei 1 g Mol. in v-Litern nach OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 433; **32**, (1885) 300):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	42.57	50.56	59.0	66.3	72.3	76.9	80.2	81.8	83.0	83.1	82.9	81.8

Die Leitfähigkeit von HJO_3 ist schwächer als die von HJ. OSTWALD. — Über die molekulare Leitfähigkeit bei verschiedenen Tempp. s. GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 347).

H_2SO_4 und HNO_3 vermindern die Lösungsfähigkeit des W. für HJO_3 und bewirken deren kristallinische Abscheidung aus der konz. Lsg. SERULLAS. Diese kristallinischen Ndd. hielt H. DAVY für Verbb. der Jodsäure mit H_2SO_4 oder HNO_3; SERULLAS zeigte, daß letztere Säuren dem Nd. nur mechanisch anhängen und durch Waschen mit W. und Auspressen zwischen Fließpapier fast völlig entfernt werden können; nach MILLON (vgl. unter III) und S. 364) könnten indessen die Ndd. zum Teil Verbb. gewesen sein. — Die Löslichkeit der HJO_3 in HNO_3 ist bedeutend niedriger als in W. Bei 0° sinkt die Löslichkeit der HJO_3 durch Zusatz von HNO_3 verhältnismäßig schneller als bei 60°. Auch in HNO_3 geht die Fähigkeit der HJO_3, übersättigte Lsgg. zu bilden, nicht verloren. In wasserfreier HNO_3 ist die Löslichkeit der HJO_3 bzw. ihres Anhydrids sehr gering. GROSCHUFF.

c) *Jodsäurehydrat.* $HJO_3,4^1/_2H_2O$(?). — KÄMMERER (*Pogg.* **138**, (1869) 400) betrachtet als ein besonderes Hydrat die durch Abkühlung der möglichst konz. wss. Säure auf —17° erhaltenen Kristalle, anscheinend hexagonale Tafeln, welche bei —15° schmelzen. Er fand darin 49.58 % J (ber. für $2HJO_3,9H_2O$ 49.42 % J). Diese Angaben von KÄMMERER konnten von GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 331; *C.-B.* **1906** I, 9) nicht bestätigt werden. (Vgl. S. 353.)

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen H_2SO_4 und andere Säuren.* — Über konz. H_2SO_4 bleibt HJO_3 bei einer 15° nicht übersteigenden Temp. unverändert. Bei 170° (teilweise schon bei 130°) verliert sie die Gesamtmenge des W. unter B. von J_2O_5. MILLON. — Wird syrupdicke Jodsäure über H_2SO_4 verdunstet, so bildet sich im Momente der Kristallisation der ersteren Ozon. H. CROFT (*Chem. N.* **25**, 87; *J. B.* **1872**, 168). — H_2SO_4 löst bei 200° etwa $^1/_5$ ihres Gewichtes HJO_3 unter Entw. einiger Sauerstoffblasen infolge beginnender Reduktion von HJO_3; es entstehen Kristalle von J_2O_5. Bei höherer Temp. tritt weitgehende Zers. ein. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **123**, (1896) 814). S. auch CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **123**, (1896) 178). — Außer J_2O_5 entsteht bei der Einw. von H_2SO_4 auf HJO_3 ein neues Hydrat und zwei niedrigere Jodoxyde, die sich mit der H_2SO_4 verbinden. — Phosphorsäure dehydratisiert teilweise die HJO_3 und bildet mit dem J_2O_5 eine komplexe Verb. Bei der Einw. von MoO_3 auf HJO_3 entsteht eine kristallisierte Molybdänjodsäure, von der viele Salze herstellbar waren. Auch zwei Salze einer Wolframjodsäure wurden gewonnen, während die freie Säure nicht herstellbar war. P. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **123**, 178; *J. B.* **1896**, 358; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 358; *J. B.* **1898**, 386). — Über Jodvanadinsäure und die Verb. $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5J_2O_5,20H_2O$ vgl. Bd. III, 2, S. 125. — Über Chromjodsäure Bd. III, 1, S. 455. — Über die Einw. von HNO_3 vgl. oben und S. 364.

2. *Gegen SO_2 und H_2S.* — Die wss. Säure zersetzt sich mit wenig SO_2 zu J und H_2SO_4, mit mehr zu HJ und H_2SO_4. GAY-LUSSAC. — Die Rk. zwischen HJO_3 und SO_2 läßt sich allgemein nach: $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$ oder nach: 1. $5SO_2 + 2HJO_3 = 5SO_3 + H_2O + J_2$ sowie 2. $SO_2 + J_2 + H_2O = SO_3 + 2HJ$ ausdrücken. Bei überschüssiger HJO_3 scheidet sich J aus. Die Zeitdauer der Rk. bis zur Vollendung der Umsetzung (Eintritt der Blaufärbung) wurde von H. LANDOLT (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 249; *J. B.* **1885**, 23) mittels einer Sekundenpendeluhr bestimmt, wobei noch hundertstel Sekunden abgelesen werden konnten. Die Untersuchung wurde von LANDOLT — zum Teile gemeinschaftlich mit ANTRICK — (*Ber.* **19**, (1886) 1317; **20**, (1887) 745) fortgesetzt. Bei der Rk. von SO_2 gegen HJO_3 werden nicht auf einmal $3SO_2$ gegen $1HJO_3$ verbraucht, sondern allmählich immer 1 Mol. gegen 1 Mol. nach: 1. $SO_2 + HJO_3 = SO_3 + HJO_2$; 2. $SO_2 + HJO_2 = SO_3 + HOJ$; 3. $SO_2 + HOJ = SO_3 + HJ$. Es wird die vorübergehende Existenz von HJO_2 und HOJ angenommen. LANDOLT ist mit VAN'T HOFF der Ansicht, daß auch bei anderen Prozessen die jetzt geltenden chemischen Gleichungen, welche mehrere Moleküle eines Körpers gegen 1 Mol. eines anderen Körpers in Rk. bringen, die wahren Vorgänge nicht ausdrücken, sondern, daß meistens nur

1 Mol. gegen 1 Mol. sukzessive reagiert. HCl wirkt bei der Rk. zwischen HJO_3 und SO_2 beschleunigend ein, NaCl bewirkt eine Abnahme der Reaktionsdauer, ebenso NH_4Cl. LANDOLT. — Nach O. LIEBREICH (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 959; **1889**, 169; *J. B.* **1886**, 32; **1889**, 81) existiert bei der Rk. von HJO_3 gegen SO_2: nämlich $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$; $5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2$ ein toter Reaktionsraum, d. h. ein Ort innerhalb des Gefäßes (bei vollkommener Mischung), in welchem sichtlich eine Rk. nicht stattfindet. Die Ursache der B. eines solchen ist wesentlich in dem physikalischen Einfluß der umgebenden Wand, sowie der Spannung der Flüssigkeitsoberflächen zu suchen. Derselbe kommt mittels Viskosität zustande. — Nach GARTENMEISTER (*Ann.* **245**, (1888) 230) ist die Erscheinung darauf zurückzuführen, daß die Rk. nicht plötzlich, sondern allmählich vor sich geht. In einem offenen Zylinder erschien der tote Raum gar nicht, ebenso nicht bei bestimmten Versuchsbedingungen unter Anwendung von Glasperlen. — Nach WATSON (*Chem. N.* 58, 297; *J. B.* **1888**, 65) bewirkt die Oberflächenenergie des Glases den toten Raum. — Die wss. Lsg. der HJO_3 zersetzt sich mit H_2S zu S, W. und J, welches durch mehr H_2S in HJ verwandelt wird. GAY-LUSSAC.

3. *Gegen verschiedene Stickstoffsauerstoffverbindungen.* — Die wss. Lsg. von HJO_3 zersetzt sich mit NO, KÄMMERER, HNO_2, MILLON, N_2O_4, GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 221) in J und HNO_3. Die Zers. erfolgt nur bei Ggw. einer hinreichenden Menge W. In HNO_3 von etwa 1.45 oder mehr spez. Gew. gelöste HJO_3 wird durch die niederen Oxydationsstufen des N nicht reduziert. MILLON. — NO wird durch chlorwasserstoffsaure Lsgg. von HJO_3 langsam absorbiert. CHARLOTTE F. ROBERTS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 48, 151; *J. B.* **1894**, 397).

4. *Gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren.* — Cl und Br wirken auf HJO_3 nicht ein. KÄMMERER (*Pogg.* **138**, 390; *J. B.* **1871**, 227). — Jod wird bei Ggw. von HCl durch HJO_3 unter B. von JCl zersetzt, ebenso verhält sich KJ. Die Rkk. erfolgen nach: $HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3JCl$; $2HJO_3 + 4J_2 + 10HCl = 10JCl + 6H_2O$. KOH setzt sich mit JCl um nach: $6KOH + 5JCl = 5KCl + KJO_3 + 3H_2O + 2J_2$. CH. F. ROBERTS. (Vgl. bei JCl.) — Mit HCl bei Ggw. von wenig W. entsteht JCl_3, W. und Chlor. SOUBEIRAN. — Mit HJ entsteht J und Wasser. GAY-LUSSAC. — Die Rk. zwischen HJ und HJO_3 wurde von O. BURCHARD (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 796) eingehend untersucht. Es wurde auch festgestellt, daß ein Zusatz von HBr, HCl, HNO_3, H_2SO_4 beschleunigend einwirkt, aber nicht in dem Maße, wie HJ oder HJO_3. — Die Rk. von HJ mit HJO_3 zeigt eine ganz erhebliche größere Geschwindigkeit als diejenige mit $HBrO_3$ bzw. $HClO_3$. Es steht dies im umgekehrten Verhältnis zu der Beständigkeit dieser Säuren unter anderen Umständen. BURCHARD. — Die Reaktionsgeschwindigkeit der Rk. zwischen HJ und HJO_3 ist proportional der Konzentration der Jodationen, der zweiten Potenz der Wasserstoffionen und der 1.8 bis 1.9ten Potenz der Jodionen (vollständige Dissoziation der Salze vorausgesetzt). Trijodionen beschleunigen die Rk. ungefähr proportional ihrer Konzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt linear mit der Temp., und zwar um das 1.4-fache für 10^0. Direktes Sonnenlicht beschleunigt die Rk. nicht, ebensowenig der Zusatz von $K_2Cr_2O_7$; $FeSO_4$ wirkt nur im geringen Maße katalytisch. Die empirisch gefundenen Geschwindigkeitsgleichungen machen den folgenden Reaktionsmechanismus wahrscheinlich: 1). bei Abwesenheit von überschüssigem Jod: $2HJ + JO_3' = 2HOJ + JO'$; 2). bei Anwesenheit von überschüssigem Jod: $HJ + HJ_3 + JO_3' = HOJ + HOJ_3 + JO'$. Die Verb. HOJ_3 ist allerdings nicht bekannt, sondern nur hypothetisch angenommen. S. DUSHMAN (*J. of Phys. Chem.* 8, 453; *C.-B.* **1904** II, 1489). — Das Gleichgewicht: $HJO_3 + 5HJ \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$ liegt nach LUTHER u. SAMMET (*Z. Elektrochem.* **11**, 293; *C.-B.* **1905** II, 13) in saurer Lsg. praktisch vollständig auf der rechten Seite, in alkal. dagegen auf der linken Seite der angegebenen Gleichung. Eine Lsg., die an Borsäure und Natriumborat gleichzeitig gesättigt ist, enthält eine sehr

geringe, aber konstante Konzentration von Wasserstoffionen, in ihr sind die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Ionengattungen analytisch meßbar. Gleichzeitig stellen sich die Gleichgewichte: $J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^{\cdot} + HOJ$ und $4J' + O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2J_2 + 4OH'$ ein. Die Konstante der ersteren Gleichung ist $>10^{-10}$ und $<10^{-8}$. LUTHER u. SAMMET. — S. auch H. DITZ u. B. M. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082); SAMMET (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 641). Vgl. auch Jodate.

5. *Gegen Kohlenstoff und verschiedene Kohlearten.* — Kohle wirkt auf die bei gewöhnlichem Druck sd. wss. HJO_3 nicht ein; im geschlossenen Rohr bilden Holzkohle bei 160°, Zuckerkohle, Gaskohle, Steinkohle, Koks bei 180°, Anthracit bei 210°, Graphit nur schwierig bei 240° CO_2 und J; Diamant wirkt selbst bei 260° nicht ein. DITTE. — Die Abspaltung von freiem J aus HJO_3 wird durch Holzkohle stark beschleunigt. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **144**, 357; *C.-B.* **1907** I, 1246).

6. *Gegen P, H_3PO_3, B, Si, As.* — P bildet beim Erwärmen H_3PO_4, J und Phosphoroxyd (amorphen P), BENGIESER; die Einw. findet schon bei gewöhnlicher Temp. unter bedeutender Erwärmung statt; auch amorpher P erhitzt sich stark mit konz. Säure. DITTE. — H_3PO_3 gibt beim Erwärmen J und H_3PO_4. H. DAVY. — Amorphes B wirkt bei 40°, kristallinisches bei 200° ein, J und Borsäure bildend. DITTE. — Mit amorphem, langsamer auch mit kristallisiertem Si zers. sie sich bei 250° zu SiO_2 und J; gepulvertes As greift sie schon bei gewöhnlicher Temp. an unter B. von H_3AsO_4, As in Stücken erst bei 30° unter teilweiser Entstehung von As_2O_3. DITTE.

7. *Gegen Metalle.* — HJO_3 gibt an mehrere Metalle O ab. H. DAVY. Die von H. DAVY behauptete Oxydation des Au und Pt durch HJO_3 wird von CONNELL u. SERULLAS bestritten. — Bezüglich der chemischen Verwandtschaft der HJO_3 zu Metallen besteht die absteigende Reihe K—Na—Ba—Ag. A. MÜLLER-ERZBACH (*Abhandl. Naturw. Ver. Bremen* **1884**, 81; *J. B.* **1884**, 16).

8. *Zersetzung durch Sonnenlicht.* — HJO_3 wird durch Sonnenlicht bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temp. zersetzt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 795).

9. *Zersetzung durch den elektrischen Strom.* — Eine wss. Lsg. von HJO_3 wird durch den elektrischen Strom zersetzt, indem J unter Entw. von O sich ausscheidet, CONNELL, MAGNUS, BUFF; es werden dabei auf 5 Mol. Sauerstoff 2 Mol. J ausgeschieden, MAGNUS (*Pogg.* **102**, 1; *J. B.* **1857**, 56; *Pharm. J.* **1857**, 243); die Jodausscheidung ist eine sekundäre Erscheinung, von der Einw. des naszierenden Wasserstoffs auf die HJO_3 herrührend. H. BUFF (*Ann.* **110**, 257; *J. B.* **1859**, 35).

10. *Sonstiges.* — Mit $FeSO_4$ und H_2SO_4 gibt HJO_3 dieselbe Färbung wie HNO_3. JACQUELAIN. — Beim Erhitzen von HJO_3 mit Oxalsäure bei Ggw. von H_2SO_4 wird J frei. Bei Verwendung eines bekannten Überschusses von Oxalsäure läßt sich durch Ermittlung des entweichenden J oder des zurückbleibenden Überschusses an Oxalsäure die HJO_3 quantitativ bestimmen. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 358; *J. B.* **1898**, 386). — Über das Verhalten zu Hydrazin und dessen Salzen s. RIMINI (*Gazz. chim. ital.* **29** I, 265; *J. B.* **1899**, 448). (Vgl. Jodate.) — Die wss. Lsg. der HJO_3 gibt beim Erhitzen mit CS_2 im geschlossenen Rohr unter anfänglicher Jodausscheidung Jodwasserstoffsäure. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] **34**, 175; *J. B.* **1858**, 87). — Die wss. Lsg. der HJO_3 rötet Lackmus und entfärbt es dann, H. DAVY; rötet es bleibend, ohne es zu entfärben; CONNELL, bläut Stärkemehl oder seine Lsg. in sd. W. bei Zusatz von wenig SO_2, H_2S, $SnCl_2$ oder anderen Reduktionsmitteln. — Auch mehrere organische Verbb. scheiden aus der wss. HJO_3 Jod ab, so daß Stärkemehl gebläut wird; so Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze, daher auch der menschliche Speichel, L. THOMPSON, Morphin, SERULLAS, Narkotin und Pyrogallussäure. DUFLOS (*Schw.* **62**, (1831) 391). —

Erwärmung, Einw. des Sonnenlichtes und Zusatz von Platinschwamm befördern die Zers.; durch Zusatz von HCN wird sie bei mehreren Substanzen, z. B. bei verschiedenen organischen Säuren, bei Stärke, Zucker usw. aufgehoben. Millon. — Die Kohlenwasserstoffe wirken bei gewöhnlicher Temp. nicht auf wss. HJO_3; bei 220° werden sie zu CO_2 und W. oxydiert. Ditte. — Absol. A. entzieht der HJO_3 W. (Vgl. S. 353 und 364.) Millon.

VI. *Konstitution der Jodsäure und der Jodate.* — Die Frage nach der Konstitution der Jodsäure und ihrer Salze, mit der Annahme der wechselnden Wertigkeit der Elemente eng zusammenhängend, ist trotz eingehender Untersuchungen noch nicht vollständig geklärt. Über die älteren Ansichten s. Odling (*Anorg. Chemie* **1861**, S. 80); Blomstrand (*Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, S. 169 ff.). — J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 112) nimmt die Formel $H_2J_2O_6$ für die Jodsäure an, die danach zweibasisch wäre. Er stützt sich dabei auf folgende Betrachtungen. 1. Die Chlor- und Bromsäure bildet lösliche und niemals saure Salze, die Mehrzahl der Salze der Jodsäure ist dagegen schwer l., mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugsweise saure Salze und ihr Anhydrid läßt sich leicht direkt durch Erwärmung des Hydrats darstellen. 2. Die Jodsäure kristallisiert rhombisch, (vgl. S. 352), und ist isomorph mit den zweibasischen Säuren, Bernsteinsäure und Itaconsäure. 3. Während die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren mit der wachsenden Atomzahl abnimmt und ein gleiches bei den Sauerstoffsäuren des Cl und Br der Fall ist, zeigt das J in der Jodsäure ein ganz abweichendes Verhalten, indem die Wärmetönung mehr als das Doppelte derjenigen der Chlorsäure wird. 4. Faßt man die Jodsäure als zweibasisch auf, so zeigt ihre Formel eine eigentümliche Übereinstimmung mit derjenigen der Überjodsäure: Jodsäure, $J.JO_6H_2$; Überjodsäure $H_3.JO_6H_2$, d. h. es entsteht die Überjodsäure durch Substitution von drei Wasserstoffatomen an Stelle des einen Jodatoms der Jodsäure. (S. auch bei Perjodsäure.) — Auf Grund seiner Versuche über die sauren Jodsäurederivate kommt Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, 305; *J. B.* **1889**, 363) dazu, die Jodsäure mit der Metaphosphorsäure zu vergleichen und ihr die Formel JO(O.OH) beizulegen. Das Jod ist darin fünfwertig mit einem Sauerstoffatom zu dem eigentlichen Radikal JO verbunden, welches neben der Hydroxylgruppe noch mit einem zweiten Sauerstoffatom in Verb. steht, welches als Rest von OH zurückgeblieben und wie dieses beweglich und leicht in Rk. zu bringen ist. Er erläutert diese Ansicht durch zahlreiche Formeln der sauren Jodate und führt auch seine Versuche über die Doppelsäuren der Jodsäure an. So hat das Kaliumsulfatojodat die Konstitution $KO—JO(OH)—O—SO_2—OK$, das Kaliummolybdänjodat ist $KO—JO(OH)—O—MoO_2—OK,H_2O$, das Kaliumwolframojodat: $KO—JO(OH)—OWO_2—OK,H_2O$ usw. Das Kaliumdijodat hätte dann die Formel $KO—JO=O_2=JO—OH$ oder $KO—JO(OH)—O—JO_2$, und das Trijodat wäre $KO—JO(OH)—O—JO(OH)—O—JO_2$. (S. auch die hiervon etwas abweichenden Formeln in der 6. Aufl. dieses Werkes I, 2, 299.) Nach Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 383) ist die Konstitution der Verb. $KHSO_4,KJO_3$ durch $\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\!>SO<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>J\!<\!\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}$ auszudrücken. — Nach A. Rosenheim u. Liebknecht (*Ann.* **308**, (1899) 40) ist die freie Jodsäure eine zweibasische Säure von der Zus. $H_2J_2O_6$. Die Bijodate sind atomistische Verbb. von der Formel $HR^IJ_2O_6$. Die komplexen Molybdänjodate und Analoga sind saure Salze der Zus. $R^IJO_3.MoO_3$. Neutralisiert man die Bijodate oder die komplexen Jodate, so tritt in beiden Fällen eine Spaltung des Anions ein und es bilden sich normale Jodate: Salze einer hypothetischen, einbasischen Jodsäure. Die Analogie der Bijodate und der komplexen Jodate läßt sich durch die Formeln von Blomstrand ausdrücken:

```
 I     ___O___               I     ___O\
ROJ = O     O = JOH  und    ROJ = O      MoO2.
       ‾‾‾O‾‾‾                     ‾‾‾O/
```

Bestimmungen des Mol.-Gew. nach der Beckmann'schen Gefriermethode zeigen im Gegensatz zu den nach der Landsberger'schen Methode durch Rosenheim u. Liebknecht ermittelten Zahlen eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit von der Konz. der Lsg.; die Zahlen nehmen ferner mit der Verdünnung schnell ab und nähern sich schließlich dem für die völlig dissoziierte HJO_3 verlangten Grenzwert. Nach durchgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen nimmt die Dissoziation mit der Temp. nur wenig ab. In verd. Lsg. ist die Jodsäure vorwiegend als (dissoziiertes) Einzelmolekül vorhanden. Mit zunehmender Konz. der Jodsäurelösung erfolgt sehr wahrscheinlich eine stufenweise Polymerisation der Säure. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 331). — Nach Leitfähigkeitsbestimmungen an Jodaten ist die Jodsäure nicht zweibasisch, sondern einbasisch wie $HClO_3$ und $HBrO_3$. Walden (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49). — Nach Roscoe-Schorlemmer (*Ausf. Lehrb. d. Chemie, Anorgan. Teil,* I. Bd. (1895) S. 337) wird die Jodsäure als einbasische Säure angesehen. Nimmt man das J als einwertig an, so ist ihre Strukturformel J-O-O-OH, bei Annahme von

fünfwertigem Jod HO—J$\lessgtr$O,O. Die sauren Salze der Jodsäure lassen sich auch als Salze kondensierter Jodsäuren ansehen und von J_2O_5 ($O_2J—O—JO_2$) oder $\overset{V}{O_2J}—O—\overset{V}{JO_2}$ ableiten, in der Art, daß ein Atom O der Gruppe JO_2 durch die Gruppe OK (oder OH) und die einwertige Gruppe O—JO_2 ersetzt wird. S. auch A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 64). — Im Gegensatze zu $HClO_3$, $HBrO_3$ (vgl. S. 264) und HNO_3 hat HJO_3 eine mesocyclische Struktur. G. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 500; *C.-B.* **1907** I, 624).

VII. *Jodate.* — Die Jodsäure ist ihrer Leitfähigkeit nach schwächer als HJ und auch schwächer als $HBrO_3$. Nach THOMSEN (*Ber.* 7, (1874) 112) ist sie eine zweibasische Säure, ebenso nach neueren Untersuchungen von ROSENHEIM u. O. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 40). (Vgl. Konstitution.) — Die Neutralisationswärme der Jodsäure hat denselben Wert, wie diejenige der $HBrO_3$ und $HClO_3$. Bei der Rk. von HJO_3 oder von NaOH auf das normale Salz KJO_3 tritt keine bemerkenswerte Wärmetönung auf. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **1**, (1882) 242). — Über die Bildungswärme der Jodate s. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, 840; *J. B.* **1877**, 109). — Die Jodsäure bildet normale und mit den Alkalien auch saure Salze. Letztere kann man entweder als molekulare Verbb. von Jodat und Jodsäure auffassen oder man betrachtet sie als Salze besonderer Jodsäuren. (Vgl. auch oben.)

A. *Normale Jodate.* a) *Vorkommen.* — Vgl. S. 291.

b) *Bildung u. Darstellung.* — Vgl. diesbezüglich auch die unter II. u. III. bei Jodsäure angegebenen Bildungs- und Darstellungsmethoden. Außer nach den dort angeführten kann man die Jodate erhalten: 1. Durch direkte Vereinigung der HJO_3 mit Basen. — 2. Durch Zusammenbringen von J_2O_4 mit wss. Alkalilaugen. Vgl. S. 346. — 3. Durch Einw. von wss. HJO_3 auf Metalle, wobei zugleich ein Tl. der HJO_3 reduziert (wohl durch den freiwerdenden H) wird. — 4. Durch Erhitzen von Perjodaten.

5. *Durch Elektrolyse von Jodidlösungen.* — Vgl. FOERSTER (*Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig* **1905**, S. 434). — (Vgl. auch S. 142 bei Chlor, und S. 265 bei Brom.) Bei der Elektrolyse einer neutralen Lsg. von KJ bleibt stets freies J im Elektrolyten. Die neben J und freiem KOH vorhandene HOJ führt das gebildete Hypojodit mit sehr großer Geschwindigkeit sekundär in Jodat über. Durch Zusatz von KOH wird die Jodatbildung verlangsamt. Da aber das Hypojodit auch in alkalischer Lsg. höchst unbeständig ist, bedarf es auch bei der Elektrolyse in alkal. Lsg. keines besonderen anodischen Vorgangs, der es in Jodat verwandelt, sondern geht auch hier von selbst, sekundär, in dieses über. Da bei Benutzung neutraler Lsgg. von KJ leicht freies J auf der Anode sich abscheidet oder in das auskristallisierende Jodat gelangt, so elektrolysiert man zweckmäßiger alkal. Jodidlösungen, z. B. eine solche mit 15 bis 25 g KJ und 0.2 g K_2CrO_4 in 100 ccm, welche durch Alkalihydroxyd etwa 0.5-n. ist. FOERSTER (a. a. O.); vgl. auch E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **5**, 469; *J.-B.* **1899**, 575). — Bei der Elektrolyse von KJ-Lsg. in alkal. Lsg. wirkt das Alkalihydroxyd auf das J depolarisierend; das primär gebildete Hypojodit ist beständiger als in neutraler Lsg. Perjodat entsteht bei der Elektrolyse von Jodidlösungen höchstens nur in Spuren. Für die elektrolytische Darst. von Jodaten werden im Original nähere Vorschriften angegeben. FOERSTER u. GYR (*Z. Elektrochem.* **9**, 215; *C.-B.* **1903** I, 862). (Vgl. S. 342 bei HOJ.) — S. auch VAUBEL (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 331); BARTOLI u. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 37; *J. B.* **1883**, 224). — Als Anode benutzt man ein möglichst glattes Platinblech und arbeitet mit nicht zu hoher Stromdichte, von 0.01 Amp./qcm, so lange bis eintretende Entw. von O die Stromausbeute unter die theoretische herabsetzt. Bei der Elektrolyse von KJ oder NaJ scheidet sich das schwer l. Jodat ab und der Elektrolyt kann nach Ergänzung des fast aufgebrauchten Jodids wieder verwendet werden. FOERSTER. — Vgl. auch E. BRUNNER (*Z. physik. Chem.*

56, 321; *C.-B.* **1906** II, 1233), nach welchem allgemein Jodat immer nur aus Jodit entsteht (vgl. S. 344), und E. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* 58, 1; *C.-B.* **1907** I, 1013, 1306) über die kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von J—KJ-Lsg.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Meist leicht kristallisierbare Salze, mit Ausnahme jener des K, Na und NH_4 in W. swl. oder unlöslich. — Über die kristallographischen Verhältnisse der Jodate s. EAKLE (*Z. Kryst.* **26**, 558; *J. B.* **1896**, 361). — Über das Leitungsvermögen von Lsgg. der Alkalijodate s. F. KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* **44**, 1002; *C.-B.* **1901** I, 6).

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — In der Hitze verlieren die Jodate entweder die Gesamtmenge des O unter B. von Jodid (KJO_3) oder sie verlieren J und $^5/_6$ des O und hinterlassen Oxyd, oder endlich, sie verlieren einen T. des J und des O und hinterlassen ein Gemenge von Jodid und Oxyd ($NaJO_3$) oder werden in normales Perjodat verwandelt (Ba-Salz) — RAMMELSBERG (*Pogg.* **137**, (1869) 305) hält es für wahrscheinlicher, daß der bei mäßigem Glühen von $NaJO_3$ bleibende Rückstand von der empirischen Zus. $Na_8J_6O_3$ [wohl noch unzersetztes $NaJO_3$ enthaltend; $3Na_8J_6O_3 = 2NaJO_3 + 3Na_2O + 16NaJ$], welcher auf Zusatz von Säuren J ausscheidet, aus NaJ und dem Peroxyd Na_2O_3 bestehe. Den Glührückstand $Ba(JO_3)_2$. welchen er früher (*Pogg.* **44**, (1838) 577) für $Ba_5,O_{10},(JO)_2$, hielt, betrachtet er später als $BaJ_2 + 4BaO_3$, d. h. als Gemenge von Baryumjodid mit dem Peroxyd BaO_3, welches sich erst in Berührung mit W. oder verd. HNO_3 in Perjodat umsetze. — Nach E. H. COOK (*J. Chem. Soc.* **55**, 802; *J. B.* **1894**, 398) entsteht beim Erhitzen des KJO_3 kein Perjodat; außer O werden nur 0.308% J entwickelt.

2. *Beim Erhitzen der trockenen Jodate mit oxydablen Substanzen.* — Einige Jodate verpuffen mit brennbaren Körpern beim Erhitzen, z. B. auf glühenden Kohlen, zum Teil auch schon beim Schlag, indem der locker gebundene O der HJO_3, meistens unter Abscheidung von Metall, unter Feuererscheinung sich mit dem brennbaren Körper verbindet; doch ist die Verpuffung viel schwächer als bei Chloraten und Nitraten; das Ammoniumjodat verpufft schon beim Erhitzen für sich. GAY-LUSSAC. — Jodate werden durch Hydroxylamin ohne Feuererscheinung reduziert. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 18; *J. B.* **1892**, 580).

3. *Gegen Schwefelsäure.* — In Abwesenheit eines Reduktionsmittels wird durch konz. H_2SO_4, ebenso auch durch verd. H_2SO_4 kein J abgeschieden. KONINCK-MEINEKE (*Mineralanalyse* 2, (1904) 349); H. DITZ und B. M. MARGOSCHES (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 1191). — Verd. H_2SO_4 scheidet in der Siedehitze die HJO_3 aus ihren Salzen ab. GAY-LUSSAC.

4. *Gegen Halogenide bei Gegenwart von Wasserstoffionen.* — Mit HJ entsteht Jodid, J und W.; mit einem gelösten Metalljodid, falls die Oxyde der beiden Metalle schwache Basen bilden, Metalloxyd und Jod (z. B. $Zn(JO_3)_2 + 5ZnJ_2 = 6ZnO + 12J$). GAY-LUSSAC. — Bei Einw. eines Gemenges von KJ und KJO_3 auf die Lsg. eines Aluminiumsalzes erfolgt Fällung von $Al(OH)_3$ und Abscheidung von J nach: $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$. In der Kälte ist die Rk. unvollständig. Entfernt man aber das ausgeschiedene J durch $Na_2S_2O_3$ und erhitzt auf dem Wasserbade, so ist auch in sehr verd. Lsg. die Ausfällung eine vollständige. Die Rk. eignet sich zur Bestimmung des Al (und des Fe), ist anwendbar bei Ggw. von Borsäure, nicht aber bei Ggw. von Oxalsäure und Weinsäure. Bei Ggw. von H_3PO_4 entsteht ein Nd., welcher nach dem Calcinieren ungefähr die Zus. $2Al_2O_3,P_2O_5$ zeigt. A. STOCK (*Compt. rend.* **130**, 175; *Ber.* **33**, 548; *C.-B.* **1900** I, 489, 690). — In ähnlicher Weise wie bei Salzen des Al läßt sich auch die Rk. zur Bestimmung des Cr verwenden. A. STOCK u. C. MASSACIU (*Ber.* **34**, 467; *C.-B.* **1901** I, 705). — Bei der Einw. von KJ—KJO_3-Gemisch auf Salze des Al erfolgt die Rk. nicht nach der (oben) angegebenen Gleichung, indem nur $^2/_3$ des auf Al berechneten J frei werden. Die Rk. erfolgt aber

vollständig, wenn man das Gemisch des Salzes mit KJ und KJO_3 in einer Voit'schen Flasche erhitzt und Dampf oder besser H durchleitet. Durch Titration des übergehenden J mit $Na_2S_2O_3$ läßt sich das Al dann jodometrisch bestimmen. S. E. Moody (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, 181; *Z. anorg. Chem.* **46**, 423; *C.-B.* **1905** II, 1051). Ebenso wie Salze des Al werden auch Ferro- und Ferrisalze durch das Jodid-Jodatgemisch hydrolysiert, erstere unter gleichzeitiger Oxydation. Dasselbe Verhalten wie bei Al wurde für die Sulfate des Cr, Sn, Cu und Ni gefunden. Kobaltohydroxyd wird durch überschüssiges Jodat zu schwarzem Kobaltihydroxyd oxydiert; diese Oxydation tritt beim Ni nicht ein. $ZnSO_4$ wird jedoch nicht vollständig, sondern nur zu 80.13% hydrolysiert. Offenbar bildet sich nicht $Zn(OH)_2$, sondern ein basisches Sulfat von der Formel $Zn_5(OH)_8SO_4$. Moody (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 176; *C.-B.* **1906** II, 1106). — Das KJ-KJO_3-Gemisch entwickelt, auch in wss. Lsg., in Ggw. von NH_4Cl Jod. Vitali (*Boll. Chim. Farm.* **40**, 791; *C.-B.* **1901** II, 1327). S. auch Moody (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 379; *Z. anorg. Chem.* **52**, 281; *C.-B.* **1907** I, 393). (Vgl. auch S. 176.) — Über die Einw. des Jodid-Jodatgemenges auf Ammoniummolybdat s. J. Sand u. F. Eisenlohr (*Z. anorg. Chem.* **52**, 87; *C.-B.* **1907** I, 453) auf Dichromat-Monochromatlösungen s. J. Sand u. J. Kaestle (*Z. anorg. Chem.* **52**, 101; *C.-B.* **1907** I, 453).

Die analytischen Rkk. der Anionen der Halogensauerstoffsäuren bzw. deren Salze sind keine eigentlichen Ionenreaktionen, sondern bestehen in der Mehrzahl der Fälle in der leichten Sauerstoffabgabe derselben. Die Halogensauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 sind als starke Säuren in ihren wss. Lsgg. weitgehend dissoziiert. Das Verhalten der einzelnen Halogensauerstoffsäuren bzw. deren Salze zu den verschiedenen Halogeniden ist in erster Linie abhängig von der Ionisierungstendenz der betreffenden Halogene. Ein und dasselbe Oxydationsmittel (Halogenat) wird, unter sonst gleichen Umständen (Menge der vorhandenen Säure, Konz. usw.) auf die verschiedenen Halogenide zur Einw. gebracht, die Überführung des Ions in den elementaren Zustand im allgemeinen am leichtesten bei den Jodiden, schwieriger bei den Bromiden und am schwierigsten bei den Chloriden durchführen. Versetzt man eine Lsg. von KJO_3 mit einem Überschusse von KJ und bringt nun durch Zusatz von verdünnter HCl oder H_2SO_4 Wasserstoffionen zu der Lsg., so erfolgt der Reaktionsverlauf momentan und vollständig nach: $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3J_2 + 6KCl + 3H_2O$. Zum vollständigen Verlaufe dieser Rk. genügt es, die theoretisch notwendige, der Gleichung entsprechende Säuremenge zuzusetzen, wodurch auch — neben der Anwendung des KJO_3 als Urtitersubstanz (vgl. S. 312) für die Gehaltsbestimmung von $Na_2S_2O_3$-Lsg. — die Bestimmung geringer Säuremengen auf jodometrischem Wege ermöglicht ist. Vgl. H. Ditz u. B. M. Margosches (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082); M. Gröger (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 385); F. Fessel (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 66); Kjehldal (*Z. anal. Chem.* **22**, 366; *J. B.* **1883**, 1585); Furry (*Am. Chem. J.* **6**, 341; *J. B.* **1884**, 1547); Kux (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 138). — Nach Gröger ist die Rk. zwischen Jodatjodidgemisch und Essigsäure oder Weinsäure bei gewöhnlicher Temp. selbst nach 24 Stunden unvollständig, verläuft aber innerhalb dieser Zeit vollständig bei Oxalsäure. Die jodometrische Säurebestimmung bleibt daher nach Gröger und Furry auf die starken Mineralsäuren beschränkt; auf organische Säuren ist sie nicht anwendbar, doch sind hierbei nach Furry Salicylsäure und Pikrinsäure ausgenommen. — Wird die Reduktion des Jodats nicht durch Jodid, sondern durch Bromid (bei Ggw. von Wasserstoffionen) vorgenommen, so ist der Reaktionsverlauf kein so glatter. Nach S. Bugarszky (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1896) 387) verläuft die Rk. zwischen HJO_3 und HBr sehr langsam, so daß selbst bei Anwendung von konz. Lsgg. des Bromids nicht quantitativ erhalten wird, wenn man die Rk. bei gewöhnlicher Temp. vor sich gehen läßt und das nach: $2KJO_3 + 10KBr + 6H_2SO_4 = 5Br_2 + J_2 + 6K_2SO_4 + 6H_2O$ ausgeschiedene Br und J mit $CHCl_3$ oder CS_2 ausschüttelt. In der Wärme ist unter bestimmten Umständen der Reaktionsverlauf ein quantitativer, ohne daß gleichzeitig vor-

handenes Chlorid durch den Überschuß der Jodsäure oxydiert wird. BUGARSZKY. Für den quantitativen Verlauf ist auch ein gewisser Säureüberschuß notwendig, es spielt also neben der Ionisierungstendenz die Konz. der Wasserstoffionen eine Rolle, indem dieselbe bei Zunahme der Ionisierungstendenz erhöht werden muß, um den Übergang des betreffenden Ions in den elementaren Zustand unter gleichzeitiger Reduktion des Jodats herbeizuführen. DITZ u. MARGOSCHES. — S. auch BANCROFT (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 387); F. W. KÜSTER (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 377); JANNASCH u. ASCHOFF (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 144); VORTMANN (*Z. analyt. Chem.* **25**, (1886) 173). — Während bei Anwendung von KJO_3 als Oxydationsmittel schon geringe Mengen Wasserstoffionen imstande sind, gleichzeitig anwesendes Jodion in den elementaren Zustand überzuführen, ist ein bestimmtes Minimum an Wasserstoffionen notwendig, um den Oxydationsprozeß bei Anwesenheit von Bromid einzuleiten. Doch ist nicht nur der Eintritt der Rk., sondern auch der vollständige Verlauf derselben an die Ggw. überschüssiger Wasserstoffionen geknüpft. Bei der Einw. von KJO_3 auf Chlorid muß behufs Einleitung der Rk. eine beträchtlich größere Säuremenge vorhanden sein. Durch allmählichen Zusatz von verdünnter HCl oder H_2SO_4 auf die mit überschüssigem Jodat versetzte Lsg. von Jodid und Bromid bzw. Chlorid gelingt es, das Jodion in elementares J überzuführen, ohne daß das Bromid oder Chlorid dabei einen Angriff erfährt. Zu gleichen Resultaten gelangt man bei Verwendung von Essigsäure unter bestimmten Verhältnissen. DITZ u. MARGOSCHES. (Vgl. S. 337.) Über die darauf beruhende analytischen Methoden und das entsprechende Verhalten anderer organischer Säuren, wie Ameisensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Milchsäure, Lävulinsäure, Brenztraubensäure, Weinsäure, Mellithsäure, s. auch H. DITZ u. MARGOSCHES (*Chem. Ztg.* 28, 271; 28, (1904) 1191). — Wird in eine Jodat und Jodid enthaltende Lsg. CO_2 eingeleitet, so wird durch beigefügte Stärkelösung in der Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit freies J angezeigt. FESSEL. Vgl. auch GRÖGER. — Die Menge des freigewordenen J ist aber auch nach längerer Einw. nur eine relativ geringe. (Bei 25 ccm $^1/_{10}$-n. KJO_3 und 20 ccm $^1/_{10}$-n. KJ nach 10 Minuten langem Einleiten von CO_2 wurde J entsprechend 1.4 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ frei.) Bei Einw. von CO_2 auf eine Lsg. von KJO_3-KBr oder KJO_3-KCl wird kein Halogen abgeschieden. DITZ u. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082). — Eine verd. Lsg. von Borsäure zu einer Lsg. von Jodat und Jodid zugesetzt, macht kein Jod frei, wohl aber, wenn man der Fl. auch Glycerin zufügt. Eine ähnliche Wirkung, wie Glycerin, übt Dextrose aus. DITZ u. MARGOSCHES. — Eine konz. Lsg. von Borsäure scheidet aus einer Jodat und Jodid enthaltenden Lsg. schon allein etwas Jod aus. (Die Ionenspaltung in $^1/_{10}$-n. Lsgg. von CO_2 beträgt 0.174%, von Borsäure 0.013%, von Phenol 0.0037%.) WALKER u. CORMACK (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1900) 208; *Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 229). — Über das Verhalten der Borsäure zu Jodat-Jodid in wss. Lsg. für sich und bei Ggw. von Glycerin oder Mannit s. auch L. C. JONES (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 213; **21**, (1899) 169). Vgl. auch A. STOCK (*Compt. rend.* **130**, 516; *C.-B.* **1900** I, 734). Eine Lsg. von Bromid und Jodat scheidet mit Borsäure und Glycerin kein Halogen ab. DITZ u. MARGOSCHES. — Karbolsäure scheidet aus einer Lsg. von Jodat-Jodid kein Jod ab, wohl aber eine wss. Lsg. von Pikrinsäure (Trinitrophenol), da der saure Charakter des Phenols durch den Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern erhöht wird. DITZ u. MARGOSCHES. — (Vgl. auch S. 355 bei HJO_3.) — Zur jodometrischen Bestimmung des Fluors eignet sich die in der Hitze verlaufende Rk.: $6KJ + KJO_3 + H_2SiFl_6 = 6KFl + 6J + SiO_2 + H_2O$. A. HILEMANN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 383; *C.-B.* **1907** I, 302).

5. *Gegen HCl, HNO_3 und andere Säuren.* — HCl zersetzt die Jodate zu W., Chlorid, JCl_3 und freiem Cl, und das gebildete Chlorid vereinigt sich

häufig mit dem JCl_3: $KJO_3 + 6HCl = 3H_2O + KCl, JCl_3 + Cl_2$. FILHOL. (Vgl. auch unter 3).) — Erhitzte HNO_3 entzieht ihnen zwar anfangs die Base, ganz oder teilweise, wenn aber das Gemisch zur Trockene abgedampft und stärker erhitzt wird, treibt die HJO_3 die HNO_3 wieder aus. PENNY (*Ann.* **37**, (1841) 203). — HJO_3 wird aus ihren Salzen fast vollständig durch HCl oder HNO_3 verdrängt. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, 99, 115; *J. B.* **1884**, 122). Über die Einw. von Phosphorsäure, Wolframtrioxyd, Molybdäntrioxyd s. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 358; *J. B.* **1898**, 386). Über diejenige von V_2O_5 vgl. Bd. III, 2, S. 125. — Mit konz. HCl und Hg, oder mit konz. H_2SO_4 und gepulvertem Hammerschlag erwärmt, bläuen die Jodate durch das freiwerdende J Stärkemehlkleister. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* **24**, 148).

6. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — In wss. Lösung werden die Jodate durch SO_2 zu Sulfat, freier H_2SO_4 und Jod zersetzt, GAY-LUSSAC; durch H_2S zu Sulfat, HJ, W. und Schwefel. H. ROSE. — Auch Zn und $FeSO_4$ reduzieren in saurer Lsg. unter Jodabscheidung. Neutrale und alkal. Jodatlösungen werden von Zinkstaub beim Kochen zu Jodid reduziert. KONINCK-MEINEKE. — Über das Verhalten der festen Jodate gegen Zink s. B. MERCK (*Pharm. Ztg.* **50**, 1022; *C.-B.* **1906** I, 397). — Eine Lsg. von As_2O_3 in der Wärme und $SnCl_2$ scheiden aus den wss. Lsgg. der Jodate J ab. SIMON. — $K_4Fe(CN)_6$ wird durch KJO_3 teilweise oxydiert; die Oxydation von KJ in alkal. Lsg. zu Jodat durch $K_3Fe(CN)_6$ gelingt daher nicht. Die vollständige Oxydation erfolgt aber bei Gegenwart von Baryumnitrat. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **236**, 165; *J. B.* **1898**, 387). — Hydroxylamin, Phenylhydrazin, H_3PO_3, H_3PO_2 reduzieren HJO_3 schon in der Kälte. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **37**, 545; **38**, 201; *J. B.* **1899**, 397). — Hydrazinsulfat reagiert nach: $15N_2H_4.H_2SO_4 + 10KJO_3 = 15N_2 + 30H_2O + 5K_2SO_4 + 10H_2SO_4 + 10HJ$; $10HJ + 2KJO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6H_2O + 6J_2$. E. RIMINI (*Gazz. chim. ital.* **29** I, 265; *J. B.* **1899**, 447). In alkal. Lsg. verläuft die Rk. nach: $3N_2H_4.H_2SO_4 + 2KJO_3 + 6KOH = 3N_2 + 2KJ + 3K_2SO_4 + 12H_2O$. RIMINI (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 320; *C.-B.* **1906** II, 1662).

7. *Sonstiges.* — Beim Erhitzen mit CS_2 im zugeschmolzenen Rohr werden die wss. Alkalijodate zu Jodid reduziert. SCHLAGDENHAUFFEN. — Wss. Alkalijodate werden beim Erhitzen mit AgBr oder AgCl und überschüssigem NH_3 auf 110° bis 160° unter teilweiser B. von $HBrO_3$ oder $HClO_3$ zersetzt. Freie wss. HJO_3 wirkt nicht auf AgBr ein. KÄMMERER. — Über die Einw. von Lsgg. von Na_2O_2 auf Jodate s. LONGI u. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* **28** I, 336; *J. B.* **1898**, 390). — $Ba(JO_3)_2$ wird zum Unterschied vom Perjodat durch $(NH_4)_2CO_3$ bei gewöhnlicher Temp. in $BaCO_3$ verwandelt. KÄMMERER (*Z. anal. Chem.* **12**, 377; *J. B.* **1873**, 913). — KJO_3 wird durch Platinschwarz unter Mitwirkung von Glukose reduziert. O. LOEW u. K. ASŌ (*Bull. of the College of Agric. Tokyo* **7**, 1; *C.-B.* **1906** II, 492). — Die wss. Lsgg. der Alkalijodate geben mit konz. Lsgg. der Sr- und Ca-Salze und mit verdünnteren der Ba-, Pb- und Ag-Salze einen weißen, kristallinisch-körnigen Nd. Das $AgJO_3$ löst sich leicht in NH_3, GAY-LUSSAC, sehr wenig in HNO_3. BENGIESER. Das $AgJO_3$ ist unl. in sehr verd. HNO_3. Reduktionsmittel, besonders SO_2, bewirken eine Reduktion des $AgJO_3$ zu AgJ nach: $AgJO_3 + 3H_2SO_3 = AgJ + 3H_2SO_4$. Merkuronitrat gibt, in eine Jodatlösung gegossen, einen käsigen, gelblich-weißen Niederschlag von $HgJO_3$, swl. in verd. HNO_3. KONINCK-MEINEKE (a. a. O. S. 349).

B. *Saure Jodate.* — Die sauren Salze der Jodsäure kann man entweder als molekulare Verbb. von Jodat und Jodsäure auffassen oder man betrachtet sie als Salze besonderer Jodsäuren. (Vgl. auch bei Konstitution.) Je nachdem 1 oder 2 Mol. HJO_3 sich mit 1 Mol. Jodat vereinigen, unterscheidet man Bijodate und Trijodate. S. auch BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889)

309); PENNY (*Ann.* **37**, (1841) 205); P. A. MEERBURG (*Chem. Weekblad* **1**, 474; *C.-B.* **1904** II, 1362; *Chem. Weekblad* **2**, 309; *Z. anorg. Chem.* **45**, 324; *C.-B.* **1905** II, 97).

C. *Andere Jodatdoppelverbindungen.* — Die Alkalijodate bilden mit Jodiden, Bromiden oder Chloriden, KJO_3 auch mit $KHSO_4$, Kaliumbijodat mit KCl und mit $KHSO_4$ kristallinische Verbb. — Über Chromjodate vgl. Bd. III, 1, S. 455. Vgl. auch WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig* **1905**, S. 64). — Über komplexe Sulfato-, Molybdän-, Wolframjodate s. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, 305; *J. B.* **1889**, 363); A. ROSENHEIM u. O. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 40). — Über Verbb. von Jodaten mit Tellursäure s. WEINLAND u. PRAUSE (*Ber.* **33**, (1900) 1015); mit Selenaten s. WEINLAND u. BARTTLINGK (*Ber.* **36**, 1397; *C.-B.* **1903** I, 1399). Vgl. ferner bei den einzelnen Metallen. — Beim Übergießen eines Gemenges von KJO_3 und $PbCl_2$, $PbBr_2$ oder PbJ_2 mit wss. NH_3 entstehen eigentümliche, durch Säuren schwierig, durch Alkalikarbonate, -oxalate, -sulfate gar nicht zersetzbare Verbb. von $Pb(JO_3)_2$ mit $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 und PbO. KÄMMERER.

	Berechnet von RITTER u. KRAUT.		MILLON.	RAMMELSBERG.
2 J	254	72.16		
5 O	80	22.73	22.81 bis 23.42	
H_2O	18	5.11	5.87 „ 5.17	5.35
$H_2J_2O_6$	352	100.00		

VIII. *Physiologische Wirkung der Jodsäure.* — HJO_3 wurde von C. BINZ (*Arch. exp. Pathol.* **13**, 125; *J. B.* **1881**, 1061) als Antipyretikum empfohlen.

IX. *Anwendung der Jodsäure und der Jodate.* — HJO_3 und besonders die Jodate werden für analytische Zwecke verwendet. KJO_3 wurde von GRÖGER (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 385) als Urmaß für die Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie in Vorschlag gebracht; THAN (*Mathem. naturwiss. Ber. aus Ungarn* **7**, (1877) 295) empfahl hierfür das Kaliumbijodat. (Vgl. S. 312.) Über die Anwendung von kristallisierter HJO_3 in der Acidimetrie, Alkalimetrie und Jodometrie s. E. RIEGLER (*C.-B.* **1897** I, 1169; *J. B.* **1897**, 420). — KJO_3 dient ferner als Oxydationsmittel für die Bestimmung von Jodiden neben Bromiden und Chloriden (vgl. S. 337). S. auch H. DITZ u. MARGOSCHES (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1082; *Chem. Ztg.* **28**, (1904) 271, 1191). Über die Verwendung des Jodat-Jodid-Gemisches zur Fällung und quantitativen Bestimmung verschiedener Metalle vgl. S. 359. S. auch STOCK (*Ber.* **33**, (1900) 548); STOCK u. MASSACIU (*Ber.* **34**, (1901) 467); MOODY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, 181, **22**, 176; *C.-B.* **1905** II, 1051, **1906** II, 1106); GLASSMANN (*Ber.* **39**, 3366; *C.-B.* **1906** II, 1584). — Über die Anwendung der Jodate in der analytischen Chemie s. auch E. RUPP (*Arch. Pharm.* **241**, 435; *C.-B.* **1903** II, 1034); SCHUHMACHER u. FEDER (*Z. Unters. Nahr. Genußm.* **10**, 415, *C.-B.* **1905** II, 1382). — Über die Verwendung in der Medizin: RUHEMANN (*Therap. Wchschr.* 8, 158) (Vgl. auch VIII).

X. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — S. die bei Jodsäure und Jodaten angegebenen Rkk. — Vgl. ferner POLLACCI (*Gazz. chim. ital.* **1873**, 474; *J. B.* **1873**, 912); SONSTADT (*Chem. N.* **28**, 288; *J. B.* **1873**, 912); JACQUEMIN (*Compt. rend.* **77**, (1873) 211); ROBINEAU u. ROLLIN (*J. Pharm. Chim.* **26**, 485; *J. B.* **1893**, 2054); POLACCI (*Fortschr. Chem. Nahrungsm.* **9**, 144; *J. B.* **1894**, 2429); SPICA (*Gazz. chim. ital.* **24** I, 91; *J. B.* **1894**, 2430) (mittels $BaCl_2$). — Über den Nachweis *von HJO_3 neben $HClO_3$, $HBrO_3$, $HClO_4$, H_5JO_6* s. C. REICHARD (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 644). S. auch VITALI (*Boll. chim. Farm.* **37**, 545; **38**, 201; *J. B.* **1899**, 397). — Über den Nachweis von *Jodsäure in Salpetersäure* s. PIESZCZEK (*C. B.* **1893** II, 337; *J. B.* **1893**, 2055); LOOFF (*Apoth. Ztg.* 8, 335; *J. B.* **1893**, 2055); BRUINING (*Pharm. Weekblad* **40**, 969; *C.-B.* **1904** I, 51).

B. *Bestimmung.* a) *Gewichtsanalytisch.* — Man reduziert das Jodat zu Jodid und bestimmt dieses mit $AgNO_3$ als AgJ. S. auch FLEISSNER (*Monatsh.* **1**, (1880) 313); THORPE (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 541; *J. B.* **1873**, 913); JANNASCH u. JAHN (*Ber.* **38**, (1905) 1576); F. WEBER (*Pharm. Ztg.* **51**, 364; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 77). — b) *Maßanalytisch.* 1. *Durch $AgNO_3$* nach erfolgter Reduktion. Vgl. a) u. S. 335 Jodide. — 2. *Jodometrisch.* — Nach erfolgter Zers. mittels KJ und verd. Säure titriert man das ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$. Vgl. S. 311. — c) *Kolorimetrisch.* — Das bei Gegenwart von Jodid

durch Säure freigemachte J wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt und colorimetrisch bestimmt. Vgl. S. 312. S. auch AUZENAT (*Monit. sci.* [4] **14** I, 72; *C.-B.* **1900** I, 571). — d) *Gasometrisch.* — Das bei Zusatz von Jodid und Säure ausgeschiedene J wird gasvolumetrisch bestimmt. (Vgl. S. 312 bei J.) BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **4**, (1891) 206). S. auch KUX (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 162). — e) *Sonstige Methoden.* — STORTENBECKFR (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, 141; *J. B.* **1888**, 2528); VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **1894**, Heft 4; *J. B.* **1894**, 2430); CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 358; *J. B.* **1898**, 386). (Vgl. S. 356 bei HJO_3, *Chemisches Verhalten* 10.) — Über die quantitative Bestimmung von *Chlorat, Bromat, Jodat nebeneinander* s. VITALI (*Boll. chim. Farm.* **37**, 545; **38**, 201; *J. B.* **1899**, 397); BAUBIGNY u. RIVALS (*Compt. rend.* **137**, 927; *C.-B.* **1904** I, 212). Über die Bestimmung von *Jodsäure neben Jodat* s. MEERBURG (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 324); *von Jodsäure neben HOJ und Jodid* s. LUNGE u. SCHOCH (*Ber.* **15**, (1882) 1883); *von J, HOJ und HJO_3 nebeneinander* s. PÉCHARD (*Compt. rend.* **128**, 1453; *C.-B.* **1899** II, 171).

K. HJ_3O_8 (HJO_3,J_2O_5).

Nach MILLON verliert HJO_3 beim Erhitzen auf 130°, bei sehr langem Erwärmen auf 30 bis 40° in trockener Luft, bei Zusatz von H_2SO_4 zu der Lsg. in W. oder wss. A., oder durch Behandlung mit absolutem A. $^2/_3$ der Wassermenge, die beim Erhitzen auf 170° fortgeht; mit gleichem Wassergehalt scheidet sich die Verb. bei der Darst. (vgl. S. 350) aus der HNO_3 ab, in welcher Konz. dieselbe auch angewendet wird. Nach MILLON entsteht dabei eine bestimmte Verb. von der Formel HJO_3,J_2O_5. (Wassergehalt gef. 1.73 bis 1.80, ber. 1.76 %.) — Nach DITTE existieren keine Verbb., sondern nur Gemische von HJO_3 und J_2O_5, da die Tension des Wasserdampfes dieser Körper mit geringerem Wassergehalt gleich ist der der HJO_3. S. auch LESCOEUR (*Compt. rend.* **70**, (1870) 621); RAMMELSBERG (*Pogg.* **62**, (1844) 416). — Nach GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 331 existiert eine einheitliche kristallisierte Verb. von der Formel HJ_3O_8, welche beim Erhitzen von HJO_3 auf 110° entsteht; das dann noch enthaltene W. wird erst gegen 190° abgegeben, dabei tritt geringe Zers. ein. Die Verb. entsteht auch durch Verwitterung von HJO_3 bei 100° und darunter. Der Umwandlungspunkt, bei welchem die Verb. in J_2O_5 übergeht, liegt zwischen 190° und 200°, wahrscheinlich unterhalb 196°. GROSCHUFF.

L. Perjodsäureanhydrid. J_2O_7 (?).

Das Anhydrid der Perjodsäure ist nicht sicher bekannt. Nach BENGIESER soll es zwar durch Erhitzen des Hydrats auf 160° erhalten werden; aber nach LANGLOIS und RAMMELSBERG verliert dieses mit dem W. auch O und geht in J_2O_5 über. — Versuche aus der normalen Perjodsäure mittels Acetylchlorid, Acetanhydrid und wasserfreier Perchlorsäure das Perjodsäureanhydrid zu erhalten, führten zu keinem Resultat. A. B. LAMB (*Am. Chem. J.* **27**, 134; *C.-B.* **1902** I, 702). — Nach MICHAEL u. CONN (*Am. Chem. J.* **23**, 10; *C.-B.* **1900** II, 10), entsteht J_2O_7 anscheinend durch Einw. von Cl_2O_7 auf Jod.

M. Perjodsäure. H_5JO_6.

Überjodsäure.

I. *Vorkommen.* — Findet sich als Natriumsalz im Chilisalpeter. A. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 60; *J. B.* **1879**, 1278). Vgl. auch S. 291.

II. *Bildung.* — 1. Durch Einw. von Cl auf ein mäßig erwärmtes Gemisch von Alkalijodat und Alkalilauge: $NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3JO_6 + 2NaCl$. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 257). — Nach KIMMINS (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 367) bildet sich $Na_2H_3JO_6$, falls die Lsg. bei der Kälte gesättigt ist; konzentriert man sie jedoch bei dem Sdp. des Gemisches, so entsteht $Na_3H_2JO_6$, bei mittlerer Konzentration ein Gemenge beider Salze. — Bei Einw. von Cl auf $NaJO_3$ und NaOH bildet sich, wenigstens bei Anwendung größerer Mengen, nahezu die nach

der Gleichung zu erwartende Menge $Na_2H_3JO_6$; bei der Einw. auf Kaliumsalz und KOH, wobei sich KJO_4 bildet, entsteht immer auch zugleich $KClO_3$, wahrscheinlich nach: $6KJO_3 + 18KOH + 9Cl_2 = 6KJO_4 + KClO_3 + 17KCl + 9H_2O$; doch erhält man, auch bei Anwendung von 3 Mol. KOH auf 1 Mol. KJO_3, nicht ganz $^2/_3$, bei Anwendung von 2 Mol. KOH (nach: $KJO_3 + 2KOH + Cl_2 = KJO_4 + 2KCl + H_2O$) weniger als die Hälfte der durch diese Gleichungen angegebenen Mengen. Auch bei der Einw. von Cl auf KJO_3 allein entsteht etwas Kaliumperjodat, jedoch nur in sehr geringer Menge. Philipp (*Pogg.* **137**, (1869) 319). Wird die vom KJO_4 erhaltene Mutterlauge eingedampft, so entsteht nach Magnus u. Ammermüller etwas $K_4J_2O_9$, versetzt man nach Kimmins dieselbe und die Waschwasser vom KJO_4 mit etwas HNO_3, so entsteht $K_3HJ_2O_9$.

2. Beim Glühen der Jodate von Ba, Sr oder Ca: z. B. nach $5Ba(JO_3)_2 = Ba_5(JO_6)_2 + 4J_2 + 9O_2$; vgl. S. 359. Rammelsberg.

3. Beim schwachen Glühen eines Gemenges von BaJ_2 und Baryumperoxyd, oder bei anfangs mäßigem, dann stärkerem Erhitzen eines Gemenges von J mit Baryumperoxyd. Rammelsberg. Die Einw. erfolgt wahrscheinlich im wesentlichen nach: $BaJ_2 + 8BaO_2 = Ba_5(JO_6)_2 + 4BaO$ und $6BaO_2 + 2J_2 = Ba_5(JO_6)_2 + BaJ_2$; doch bildet sich auch im letzteren Falle zugleich BaO; Rammelsberg nimmt an, daß die B. des Perjodats nicht schon beim Erhitzen, sondern erst bei der Einw. des W. auf die Salzmasse erfolge. — Durch Na_2O_2 wird J leicht in das in W. schwer l. $Na_2H_3JO_6$ übergeführt. M. Hoehnel (*Arch. Pharm.* **232**, 222; *J. B.* **1894**, 522).

4. Bei Zers. der wss. Perchlorsäure durch Jod nach: $HClO_4 + J + 2H_2O = H_5JO_6 + Cl$. Die Zers. findet um so leichter statt, je konzentrierter die Perchlorsäure ist; bei einem Schwefelsäuregehalt derselben findet beim Erwärmen, welches zur Vollendung der Einw. notwendig ist, Zers. der Perjodsäure in HJO_3 und O statt. Kämmerer (*Pogg.* **138**, (1869) 406 u. 410). — Michael u. Conn (*Am. Chem. J.* **25**, 89; *C.-B.* **1901** I, 661) konnten die Perjodsäure auf diesem Wege nicht erhalten; unter den von Kämmerer angegebenen Versuchsbedingungen entstand stets nur HJO_3.

5. Bei der Einw. von Ozon auf KJ bildet sich zunächst Perjodat, welches dann mit KJ unter B. von Jodat reagiert (s. später). Péchard (*Compt. rend.* **130**, 1705; *C.-B.* **1900** II, 159).

6. Bei Einw. von JCl_3 auf in sd. W. verteiltes überschüssiges Ag_2O. Philipp (*Ber.* **3**, (1870) 4).

7. Bei der Elektrolyse von Jodsäure- bzw. Jodatlösungen. Vgl. S. 366 u. 358.

III. *Darstellung.* — 1. Man zers. Silberperjodat durch Cl oder Br und dampft die vom Nd. abgegossene Fl. zuerst auf dem Wasserbade ein, dann im Vakuum zur Trockene. Bei Anwendung von Cl kann etwas HOCl und $HClO_3$, oder nach dem Abdampfen Perchlorsäure beigemengt sein; bei Anwendung von Br erhält man völlig reine Perjodsäure, da die $HBrO_3$ sich beim Abdampfen völlig zers., ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Kämmerer. — Zwecks Darst. von Perjodsäure werden 12.7 g J in eine 10%ige Lsg. von 60 g NaOH eingetragen. Die Fl. wird zum Sieden erhitzt und ein lebhafter Strom von Cl in die sd. Fl. eingeleitet. Beginnt die Fl. infolge des gebildeten Nd. zu stoßen, so entfernt man die Flamme und leitet weiter Cl ein, bis keine Vermehrung des ausfallenden, weißen Nd. von $Na_2H_3JO_6$ mehr stattfindet. Der Nd. wird mit k. W. ausgewaschen und in einem Dampftrockenschrank getrocknet. — Ausbeute 80% oder 22 g Salz. — Das Natriumsalz wird in überschüssigem W. suspendiert, mit 3 Mol. $AgNO_3$ versetzt, die Fl. erhitzt, heiß filtriert und der schwarze Nd. von Silberperjodat, Ag_3JO_5 mit W. gewaschen. (Das Filtrat enthält infolge der gebildeten HNO_3 eine beträchtliche Menge Perjodat, hauptsächlich in Form des goldgelben Salzes $Ag_2H_3JO_6$. Durch Eindampfen zur Trockne kann man aus dem Filtrat weitere Mengen von Ag_3JO_5 erhalten.) Das Silberperjodat wird in noch feuchtem Zustande in wenig W. suspendiert und Cl eingeleitet (Cl empfiehlt sich besser als Br) unter Umrühren, bis der Nd. fast weiß geworden ist. Das AgCl wird dann durch Filtration entfernt, das Filtrat auf dem Wasserbade konz. und über H_2SO_4 zur Kristallisation gebracht. Die schönen Perjodsäurekristalle werden dann getrocknet. Wells (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 278).

2. Man fällt eine Lsg. von Natriumperjodat in k. verd. HNO_3 durch $AgNO_3$, löst den gelben Nd., welcher Ag_2HJO_5 ist, in h. verd. HNO_3 und

dampft die Lsg. in der Wärme weit ab, worauf $AgJO_4$ auskristallisiert. Nach Entfernung der Mutterlauge, welche $AgNO_3$ enthält, behandelt man das erhaltene Salz mit k. W., welches die Hälfte der Säure entzieht, filtriert und dampft ab. MAGNUS u. AMMERMÜLLER.

3. Man löst das Natriumsalz in der möglichst kleinen Menge gelinde erwärmter verd. HNO_3, fällt aus der Lsg. durch $Pb(NO_3)_2$ Bleiperjodat und zers. den gewaschenen und in W. verteilten Nd. durch Digestion mit einer nicht ganz hinreichenden Menge von H_2SO_4. Ein Überschuß an H_2SO_4 bleibt der Perjodsäure beigemischt und verhindert ihre Kristallisation; Überschuß des Bleiperjodats schadet nicht, da kein Pb in die Fl. eingeht. Man gießt die Fl. vom $PbSO_4$ nur ab, weil das Filtrierpapier einen Teil der Säure zu HJO_3 reduzieren könnte. Die Lsg., bei gelinder Wärme abgedampft, liefert kristallisierte Perjodsäure. BENGIESER. — Die Zers. gelingt vollständig nur bei ganz frisch gefälltem und schnell ausgewaschenem Salz; das trockene Salz wird nur unvollständig und bei Überschuß von H_2SO_4 unter B. von etwas HJO_3 zersetzt. LAUTSCH (*J. prakt. Chem.* **100**, 65; *J. B.* **1867**, 162). — Man erhält nach dieser Methode, selbst bei Vermeidung von Tempp. über 100°, immer Säure, welche HJO_3 enthält. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 257; *J. B.* **1852**, 345).

4. $NaJO_4$ wird mittels Baryumnitrat in das Baryumsalz übergeführt und dieses durch H_2SO_4 zersetzt. SELMONS (*Dissert., Berlin* **1887**; *C.-B.* **1887**, 502).

5. *Durch Elektrolyse von Jodsäurelösungen.* (Vgl. auch S. 358.) — Bei Verwendung von Anoden aus PbO_2 wird HJO_3 in 50%iger wss. Lsg. mit guten Stromausbeuten quantitativ in HJO_4 verwandelt. Stromdichte, Temp. und Konz. sind ohne erheblichen Einfluß auf die Stromausbeute. PbO_2 gibt übrigens auch ohne Strom mit HJO_3 kleine Mengen von HJO_4. Eine geringe B. von HJO_4 erfolgt auch an blanken Platinanoden und eine noch geringere an Platinanoden, die mit MnO_2 überzogen sind. E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER (*Ber.* **35**, (1902) 2652).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Feste Perjodsäure.* — Monoklin? Gipsähnliche Prismen m{110} mit b{010} und q{011}, $(110):(1\bar{1}0) = c\ 26°$; $(011):(0\bar{1}1) = c\ 61°$; $(011):(110) = c\ 65\frac{1}{2}'$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, (1868) 531). GROTH (*Chem. Kryst.* I (1906), 126). Farblos, durchsichtig. — Schmilzt bei 133°, RAMMELSBERG, bei 130°, BENGIESER, LANGLOIS, bei $134 \pm 4.5°$, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273); beim Erkalten kristallinisch erstarrend. — Bildungswärme (J,O_6,H_5) : 185780 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **2**, (1883) 166). — In W. ll. (vgl. unter b)), zl. in A. und Äther, BENGIESER; zl. in A., weniger l. in Äther, LAUTSCH, wenig in A., noch weniger in Äther. LANGLOIS.

Für H_5JO_6 bzw. $J_2O_7,5H_2O$ ber. 55.70% J, gef. 56.47%. RAMMELSBERG.

b) *Wässerige Perjodsäure.* — Die Perjodsäure löst sich leicht in W. und zerfließt schnell in feuchter Luft. BENGIESER; RAMMELSBERG.

Dichte und Mol.-Vol. wss. Lsgg. von Perjodsäure bei 17° nach J. THOMSEN (*Ber.* **7**, 71; *J. B.* **1874**, 96):

Anzahl der Wasser-Mol.	spez. Gew.	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Ausdehnung des W.
$H_5JO_6 + 20H_2O$	1.4008	588	419.77	59.77
40	1.2165	948	779.30	59.30
80	1.1121	1668	1499.9	59.99
160	1.0570	3108	2940.2	60.2
320	1.0288	5988	5820.0	60.0

Bei Verdünnung der Perjodsäurelösungen durch W. tritt also keine Kontraktion ein. Das Volum der Lsg. von der Zus. $H_5JO_6 + aH_2O$ ist $Va = 18a + 59.6$. THOMSEN.

Molekulare Leitfähigkeit (m) von Perjodsäure für 1 g-Mol. in v Litern nach W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 311):

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	23.71	30.59	39.49	49.23	59.48	69.06	76.70	82.59	85.38	87.95	86.82

Da die Perjodsäure sich mit Barytwasser nicht titrieren läßt, wurden die Gehaltsbestimmungen durch Zers. mit KJ und HCl und Titration des freigewordenen J mit $Na_2S_2O_3$ durchgeführt. Aus den Zahlen ergibt sich die mehrbasische Natur der Perjodsäure. Letztere ist viel schwächer als die Jodsäure, was im Gegensatze dazu steht, daß die Perchlorsäure stärker ist als die Chlorsäure. Bei Jod- und Perjodsäure nimmt also die Acidität mit steigendem Sauerstoffgehalt ab, ähnlich wie dies bei den Sauerstoffsäuren des Phosphors der Fall ist. OSTWALD. S. auch WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 65).

Perjodsäurehydrat reagiert nur in Gegenwart von Methylorange scharf als einbasische Säure. In Gegenwart von Phenolphthalein ist der Farbenumschlag ein allmählicher und häufig unsicher, auch wechselt er mit der Natur des Alkalis. Poirrierblau gibt ähnliche Werte wie Phenolphthalein. Bei Lackmus und Rosolsäure tritt der Farbenumschlag noch undeutlicher ein. ASTRUC u. MURCO (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 929; *C.-B.* **1902** II, 1173). — Nach THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, (1883) 166) ist die *Lösungswärme* (H_5JO_6,aq): —1380 cal., die *Bildungswärme des Hydrats in wss. Lsg.* (H_5,J,O_6,aq): 184 400 cal. Die *Neutralisationswärme* (JO_6H_5aq,KOHaq): 5150 cal.; (H_5JO_6aq,2KOHaq): 26 590 cal. S. auch J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 133; *J. B.* **1875**, 76).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Der festen Perjodsäure beim Erhitzen.* — Verliert über konz. H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht und behält ihre Durchsichtigkeit. RAMMELSBERG. Die Angabe von LAUTSCH, daß sie an der Luft verwittere, und zwar schneller als über H_2SO_4, ist nach RAMMELSBERG unrichtig; im Gegenteil zerfließt sie nach BENGIESER und RAMMELSBERG an feuchter Luft. — Schon bei 133° verliert sie fast gleichzeitig W. und O und verwandelt sich allmählich in J_2O_5; bei 138 bis 140° ist die Zers. vollständig. Die Angaben BENGIESERS, daß die Säure bei 130° ohne Wasserverlust schmelze, bei 160° W. verliere und sich in Perjodsäureanhydrid verwandle und erst bei 190° zu J_2O_5 werde, so wie die von LANGLOIS und LAUTSCH, daß sie erst bei 200 bis 210° unter Verlust von (26.74 %) W. und O sich in J_2O_5 umwandle, sind unrichtig. RAMMELSBERG. — Nach 20- bis 25 stündigem Erhitzen der Säure $OJ(OH)_5$ (Orthoperjodsäure) im Vakuum auf 100° unter 12 mm Druck trat Gewichtskonstanz ein und die Analyse des weißen Rückstandes ergab als Zus. HJO_4, (normale Perjodsäure). Dasselbe ergab sich bei 110°, während bei 138° starke Sublimation eintrat und große Mengen J_2O_5 gebildet wurden. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zers. sich die normale Säure schon bei der Temp. des sd. Toluols 110° stark unter B. von J_2O_5. Es gelang nicht, das Perjodsäureanhydrid zu erhalten, ebensowenig, das Monohydrat, H_3JO_5, welches bei der Überführung der o- in die normale Perjodsäure intermediär entstehen müßte, zu isolieren. A. B. LAMB (*Am. Chem. J.* **27**, 134; *C.-B.* **1902** I, 702).

2. *Der wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. und beim Erhitzen.* — Die wss. Lsg. der Säure färbt sich beim Stehen schwach gelb und riecht stark nach Ozon; beim Kochen derselben wird kein Ozon entwickelt. RAMMELSBERG. Die $^1/_2$ -n. Lsg. der Perjodsäure entwickelt schon in einer Stunde einen intensiven Ozongeruch, ohne daß eine Färbung der Lsg. wahrzunehmen wäre. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 65). — Die wss. Lsg. der Säure hält das Kochen ohne Zers. aus. BENGIESER.

3. *Gegen H_2O_2.* — Perjodsäure wird durch H_2O_2 in HJO_3 verwandelt, welch' letztere das H_2O_2 zersetzt. TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 1013).

4. *Gegen SO_2, H_2SO_4 und H_2S.* — Durch SO_2 und durch H_2S wird Perjodsäure augenblicklich zersetzt. LANGLOIS. Auch konz. H_2SO_4 bewirkt Zers. LAUTSCH. LANGLOIS. — Über die Zeitdauer der Rk. zwischen Perjodsäure und SO_2 s. SELMONS (*Dissert., Berlin* **1887**; *C.-B.* **1887**, 502): Entgegengesetzt dem Verhalten der HJO_3, s. S. 354, ergab sich, daß bei der Perjodsäure nur innerhalb ge-

wisser Molekularverhältnisse freies J auftritt, und man daher beim Überschreiten derselben keine reaktionsfähige Fl. erhält. So reagieren: $SO_2 + HJO_4 = SO_3 + HJO_3$, hingegen $4SO_2 + HJO_4 = 4SO_3 + HJ$. Der gebildete HJ wird durch überschüssige HJO_4 zu J oxydiert. Fügt man wieder mehr HJO_4 zu, so entsteht wieder HJO_3 und die Jodabscheidung hört auf. SELMONS.

5. *Gegen HJ und KJ*; *gegen HCl.* — Mit HJ oder KJ scheidet sie J aus. RAMMELSBERG. Vgl. Perjodate. — Mit HCl zers. sie sich nach: $H_5JO_6 + 2HCl = HJO_3 + 3H_2O + Cl_2$. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. Bei Gegenwart von wenig W. wird auch die HJO_3 weiter zersetzt; vgl. S. 355.

6. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — Die wss. Lsg. der Säure oxydiert in der Wärme P zu Phosphorsäure; sie gibt mit Zink ZnO und J, mit Eisen Fe_3O_4 und J, mit Kupfer $Cu(JO_3)_2$, und mit Quecksilber Merkurioxyd (?) und Jod. BENGIESER. — Mit FeO bildet die wss. Überjodsäure Ferrijodat, mit MnO hydratisches Manganperoxyd und Manganojodat. RAMMELSBERG. — Sie oxydiert Bi_2O_3 zu Peroxyd. KÄMMERER.

7. *Gegen organische Verbindungen.* — Essigsäure oder Ameisensäure und langsamer $H_2C_2O_4$ oder $H_6C_4O_6$ scheiden aus der Lsg. beim Kochen J ab, unter B. von W. und CO_2; A. u. Ae. wirken nicht zersetzend. BENGIESER. — Fast sämtliche organischen Substanzen zersetzen sie schnell, A. u. Ae. langsam; auch einige Alkaloide (Morphin, Cinchonin) bewirken schon bei gewöhnlicher Temp. Zers., andere (Chinin, Strychnin, Brucin, Veratrin) gehen Verbb. ein. Sie fällt Gerbsäurelösung (was HJO_3 nicht tut) unter teilweiser Oxydation; Gallussäure wird nicht gefällt, aber ebenfalls gefärbt. LANGLOIS.

VI. *Konstitution der Perjodsäure und der Perjodate.* — MAGNUS u. AMMERMÜLLER, die Entdecker der Perjodsäure, haben keine Angaben über ihre Zus. gemacht. Nachdem BENGIESER, ebenso LANGLOIS das Verhalten derselben bei erhöhter Temp. ermittelt hatten, sprach letzterer sie als fünfbasisch an, und auch RAMMELSBERG kam zu demselben Ergebnis, faßte sie also, ebenso wie LANGLOIS, als H_5JO_6 auf. Aus dem Verhalten beim Erhitzen ist nach ersterem kein bestimmter Rückschluß darauf möglich, ob die Formeln H_3JO_5,H_2O — $HJO_4,2H_2O$ — $H_8J_2O_{11},H_2O$ oder $H_4J_2O_9,3H_2O$ usw. richtiger seien, doch ergibt die Untersuchung der verschiedenen Salze keinen Anhaltspunkt für die Berechtigung der Annahme von mehreren hypothetischen Säuren, vielmehr kann man nach ihm lediglich mit der Existenz einer Säure, der isolierten H_5JO_6, rechnen. In ihr läßt sich aber W. als solches nicht annehmen, da von ihr sich die sogenannten fünftel-basischen Salze ableiten: sie erscheint als Wasserstoffglied in der Reihe derselben. — Über die Konstitution der Säure spricht sich RAMMELSBERG, den damaligen theoretischen Anschauungen entsprechend, nicht aus. — Auch LAUTSCH stellte fast gleichzeitig Untersuchungen über die freie Säure an, die er ebenfalls als fünfbasisch ansprach, während FERNLUND (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **23**, Nr. 7 u. 8; *J. B.* **1867**, 165) auf Grund der Untersuchung einiger Silbersalze sie für dreibasisch hielt. — J. THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 6) schließt aus der Untersuchung der Neutralisationswärme der Perjodsäure (vgl. S. 367), daß sie zweibasisch, also $H_3JO_4.O_2H_2$ sei. Da aber die drei restierenden Wasserstoffatome bei vielen Salzen der Säure durch Erwärmung sich leicht als W. entfernen lassen, also nur schwach an die anderen gebunden sind, wird die Formel verdoppelt, also $H_4J_2O_9,3H_2O$ geschrieben. Als Konstitutionsformel wird

```
       H        H        H        H
      /O--------O--------O--------O\
  JO/   \      / \      / \      /   \OJ
         \O  /     \O  /    \O  /
          ||         ||        ||
          OH2        OH2       OH2
```

angenommen, Jod also als einwertig, Sauerstoff als zwei- bzw. vierwertig aufgefaßt. — Gegen diese Ansicht wendete sich BASAROW (*Ber.* **6**, 92; *J. B.* **1873**, 217), welcher auf die Formel H_5JO_6 mit der Konstitution $OJ(OH)_5$ zurückkommt, also das Jod heptavalent betrachtet. Er faßt zwei Hydroxylgruppen als Säurehydroxyle, die anderen als Alkoholhydroxyle auf, nennt die Säure also fünfatomig und zweibasisch. Auch LOTHAR MEYER (*Ber.* **6**, (1873) 101) wendet sich gegen die THOMSEN'sche Auffassung, am bestimmtesten aber BLOMSTRAND

(*Lunds Univ. Arsskr.* **22**, 1; *J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1885) 433), welcher sich schon früher (*Chemie der Jetztzeit*, **1869**, 166; *Ber.* **3**, 317) mit diesem Gegenstande beschäftigt hatte. Er faßt sie als $OJ(OH)_5$ auf und nennt sie „vorzüglich zweibasisch", obgleich „fünfatomig", ähnlich wie die Orthophosphorsäure als „vorzüglich zweibasisch" und „dreiatomig" zu bezeichnen ist. Wie aus letzterer durch Wasseraustritt die Pyro- und Metasäure entstehen, lassen sich auch von der Perjodsäure Anhydrosäuren ableiten, nämlich von

$OJ(OH)_5$ (Orthoperjodsäure),

$(HO)_4.O.J{-}O{-}JO.(OH)_4$ (Diorthoperjodsäure), $O_2J(OH)_3$ (Mesoperjodsäure),

$(HO)_2O_2J{-}O{-}JO_2(OH)_2$ (Dimetaperjodsäure), $O_3J(OH)$ (Metaperjodsäure),

wobei aber von Blomstrand ausdrücklich bemerkt wird, daß, während die Anhydrosäuren des Phosphors als durchaus selbständige Säuren auftreten, diejenigen des siebenwertigen Jods überhaupt kaum als selbständig wirkende Säuren zu betrachten sind, sich aber wohl zahlreiche gut definierte Salze von denselben ableiten lassen. H. Ritter (6. Aufl. dieses Handb. Bd. 1, 2, S. 304) führt noch fünf weitere derartige Säuren mit besonderem Namen an, wofür aber nach Blomstrand, da zugehörige Salze mit Sicherheit nicht nachgewiesen sind, keine Notwendigkeit vorliegt. Ebenso wird es nach Blomstrand vergebliche Mühe bleiben, die Darstellung der von Michaelis (Graham-Otto, *Lehrbuch*, 5. Aufl. (1878) Bd. II, **1**, S. 484) noch angenommenen Säuren $J(OH)_7$ und $(OH)_6J{-}O{-}J(OH)_6$ zu versuchen. Von letzterer könne man zwar das von Rammelsberg dargestellte Ferrisalz $2Fe_2O_3,J_2O_7,21H_2O$ ableiten als $\overset{III}{Fe_4}O_{12}J_2O,21H_2O$, doch sei die Rolle des W. nicht festgestellt und ebensogut eine Formel möglich, in welcher ein Teil desselben als Hydroxyl in der Verb. auftrete (für sechswertiges Eisen nach Blomsbrand z. B. $Fe_2(OH)O_5JO$.

Nach diesen Betrachtungen gilt somit als wirklich isolierbare und existenzfähige Säure $OJ(OH)_5$, während die übrigen hypothetisch sind und nur der Existenz entsprechender Salze zuliebe angenommen werden.

Demnach lassen sich die folgenden Salzreihen unterscheiden:

I. *Salze der Orthoperjodsäure*, $OJ(OH)_5$. — Es existieren wahrscheinlich fünf verschiedene Reihen von Orthoperjodaten, je nachdem 1, 2, 3, 4 oder sämtliche 5 Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind. Doch läßt sich, obgleich mehrere hierhergehörende Salze erst weit über 100° W. verlieren, noch nicht mit voller Sicherheit sagen, daß sie wirklich saure Orthoperjodate sind, oder ob sie nicht kristallwasserhaltige Salze anderer Perjodsäuren sind. Nach ersterer Auffassung würden vorkommen

Normales Salz	Quarternäres	Tertiäres	Sekundäres	Primäres
$OJ(OM)_5$	$OJ\begin{matrix}(OM)_4\\ OH\end{matrix}$	$OJ\begin{matrix}(OM)_3\\ (OH)_2\end{matrix}$	$OJ\begin{matrix}(OM)_2\\ (OH)_3\end{matrix}$	$OJ\begin{matrix}OM\\ (OH)_4\end{matrix}$
M_5JO_6	M_4HJO_6	$M_3H_2JO_6$	$M_2H_3JO_6$	MH_4JO_6

Kimmins (*J. chem. soc.* **55**, (1889) 152) nennt die Orthoperjodate: „Paraperjodate".

II. *Salze der Diorthoperjodsäure*, $O_3J_2(OH)_8$.

III. *Salze der Mesoperjodsäure*, $O_2J(OH)_3$. — Auch hier existieren vielleicht drei verschiedene Reihen

Normales	Sekundäres	Primäres
$O_2J(OM)_3$	$O_2J\begin{matrix}(OM)_2\\ OH\end{matrix}$	$O_2J\begin{matrix}OM\\ (OH)_2\end{matrix}$
M_3JO_5	M_2HJO_5	MH_2JO_5

IV. *Salze der Dimesoperjodsäure*, $O_3J_2(OH)_4$.

V. *Salze der Metaperjodsäure*, $O_3J(OH)$.

Die Salze wären also als normales, quarternäres, tertiäres, sekundäres bzw. primäres Orthoperjodat, normales, sekundäres, bzw. primäres Metaperjodat usw. zu bezeichnen, doch ist auf rein chemischem Wege die Frage nach der realen Existenz von Hydroxylgruppen in den Wasser enthaltenden Verbb. wohl nicht zu lösen.

Dieser längst bekannte Umstand hatte bereits Rammelsberg dazu veranlaßt, bei der Formulierung der Perjodate gänzlich von Hypothesen, d. h. von der Annahme von Hydroxylgruppen abzusehen, die Gesamtmenge des H lediglich bei der Formulierung als H_2O anzugeben und die Formeln der Perjodate rein dualistisch, lediglich als empirisches Analysenergebnis zu schreiben, ohne natürlich durch dieselben mehr zum Ausdruck bringen zu wollen als das Resultat der quantitativen Analyse unter Verzicht auf jede Spekulation über deren Konstitution.

Obgleich eine der Perchlorsäure entsprechende Perjodsäure HJO_4 als solche nicht bekannt ist, erscheint es ihm zweckmäßig, als normale Perjodate die Derivate dieser hypothe-

tischen Säure zu bezeichnen und als selbständige Sättigungsstufen der Salze die folgenden Reihen zu bezeichnen:

	Rammelsberg				Blomstrand
Normale Perjodate	M^IJO_4	(M^I_2O,J_2O_7)	$M^{II}J_2O_8$	$(M^{II}O,J_2O_7)$	Metaperjodate
Halb „	$M^I_4J_2O_9$	$(2M^I_2O,J_2O_7)$	$M^{II}_2J_2O_9$	$(2M^{II}O,J_2O_7)$	Diorthoperjodate
Drittel „	$M^I_3JO_5$	$(3M^I_2O,J_2O_7)$	$M^{II}_3J_2O_{10}$	$(3M^{II}O,J_2O_7)$	Mesoperjodate
Viertel „	$M^I_8J_2O_{11}$	$(4M^I_2O,J_2O_7)$	$M^{II}_4J_2O_{11}$	$(4M^{II}O,J_2O_7)$	Dimesoperjodate
Fünftel „	$M^I_5JO_6$	$(5M^I_2O,J_2O_7)$	$M^{II}_5J_2O_{12}$	$(5M^{II}O,J_2O_7)$	Orthoperjodate
Sechstel „	$M^I_{12}J_2O_{13}$	$(6M^I_2O,J_2O_7)$	$M^{II}_6J_2O_{13}$	$(6M^{II}O,J_2O_7)$	

Außerdem gibt es nach Rammelsberg noch intermediäre Stufen, deren Existenz aber nicht feststeht.

Soweit das Verhalten der Wasser enthaltenden Salze bei höherer Temp. bestimmte Anhaltspunkte für das Vorliegen von Konstitutionswasser gibt, erscheint es berechtigt, die Blomstrand'sche Formulierung zu benutzen, in sämtlichen anderen Fällen — und diese bilden die Mehrzahl — gelangt man jedoch durch deren Anwendung in das Gebiet der Hypothesen und formuliert richtiger nach Rammelsbergs Vorschlag, wobei man von jenen gänzlich absehen kann.

Die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. S. 367) führen nach Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 300) zu dem Schlusse, daß die Perjodsäure mehrbasisch ist. Nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von Walden (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 65) an Perjodatlösungen zeigt das Mononatriumsalz das Verhalten einer einbasischen Säure, und es kommt ihm die Formel $NaJO_4$ zu. Steigt bei der Neutralisation der Gehalt an Na über 1 Atom auf je 1 Atom J, so resultieren unbeständige Salze. Dasjenige Salz, in welchem auf 1 J 2 Na kommen, verhält sich nicht wie ein zweiwertiges Salz, es läßt eher annehmen, daß es das Salz einer unbeständigen Pyroperjodsäure $H_4J_2O_9$ ist. Jene Salze, in welchen auf 1 Mol. des Hydrats H_5JO_6 fünf Atome eines einwertigen Metalls kommen, sind basische Salze. Walden. — Die Mehrbasizität der Perjodsäure ergibt sich ferner aus den Untersuchungen Blomstrands (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10) über Molybdänperjodate (vgl. bei Mo und J). — Auch nach A. Rosenheim u. O. Liebknecht (*Ann.* **308**, (1899) 40) ist die Perjodsäure eine fünfbasische Säure, was sich sowohl in ihren einfachen Salzen mit schwachen Metallbasen, wie Ag, als auch in ihren komplexen Verbb. (Wolframperjodate) zeigt. Mit starken Basen entstehen beständige einbasische Salze einer Metaperjodsäure. Die mehrbasischen Salze mit starken Basen zerfallen in wss. Lsg.; sie verhalten sich wie basische Salze. In allen diesen Eigenschaften ist die Perjodsäure der Phosphorsäure sehr ähnlich, wie dies schon von Blomstrand nachgewiesen wurde. Rosenheim u. Liebknecht. — Rein chemische Untersuchungen können nach F. Giolitti (*Atti dei Linc.* [5] **14** I, 217; *C.-B.* **1905** I, 1072) die Frage nach der „normalen Basizität" der Perjodsäure nicht beantworten. Mit Helianthin reagiert die Säure einbasisch, elektrometrisch (nach Böttger) deutlich ein- und zweibasisch, wie auch aus kalorimetrischen Messungen von Thomsen und aus Leitungsvermögenswerten von Miolati u. Mascetti hervorgeht. Giolitti. — Nach G. Oddo (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 500; *C.-B.* **1907** I, 624) hat die Perjodsäure eine mesozyklische Struktur. Vgl. auch S. 358. — Über Beziehungen zwischen Jodsäure und Perjodsäure vgl. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 112).

VII. *Perjodate.* a) *Allgemeines.* — Nach durchgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ist die Perjodsäure schwächer als die Jodsäure. Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 311). Vgl. S. 367.

b) *Bildung und Darstellung.* — Vgl. die S. 364 u. ff. bei Perjodsäure angegebenen Bildungsweisen und Darstellungsmethoden unter II. 1), 2), 3), 5) und III. 1). Die Perjodate können ferner dargestellt werden durch direkte Behandlung der Lsg. der Perjodsäure mit Basen oder Karbonaten, so derjenigen des NH_4, Rammelsberg, vgl. S. 386, des Li, Sr, Ca, Mg, Zn, Ni, Cd, Cu, Rammelsberg, durch Umsetzung der Alkaliperjodate mit Silbersalzen, Magnus u. Ammermüller, Langlois, Kimmins, mit Baryumsalzen, Zinksalzen, Kupfersalzen, Cadmium-, Blei-, Quecksilbersalzen, Rammelsberg, mit Salzen des Pb, Fe''', Fe'', Cu'', Ni, Cd, Ag. Kimmins (*J. chem. soc.* **55**, (1889) 148). — *Elektrolytische Darstellung von Perjodaten.* — In alkal. Lsg. unter Verwendung eines Diaphragmas gelingt es, Jodat in Perjodat umzuwandeln. Tiefe Temp. und niedrige Stromdichte begünstigen die B. des Perjodats. Dargestellt wurden auf diese Weise $4Na_3JO_5,5H_2O$ und KJO_4. Die Perjodate bilden sich auch in neutraler Lsg. an der Anode auf indirektem Wege, wenn andere Ionen, z. B. Cl,

SO_4, ClO_3 zugegen sind, die ihrerseits in neutraler Lsg. der anodischen Oxydation unterliegen und dann das Jodat weiter oxydieren. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 7, 509; *C.-B.* **1901** I, 870). — Für die elektrolytische Darst. von Perjodat verwendet man vorteilhaft 1-n. KOH-Lsg., die mit 0.1 Vol. % K_2CrO_4 versetzt und mit KJO_3 gesättigt ist, taucht als Anode ein glattes Platinblech, als Kathode an jeder Seite ein Gitter aus glattem Platindraht ein. Man elektrolysiert bei Zimmertemperatur mit etwa 0.05 Amp. anodischer Stromdichte. Weitere Angaben betreffen den Einfluß von Temperaturerhöhung, Ansäuerung und die Verwendung von Anoden aus PbO_2. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **10**, 49; *C.-B.* **1904** I, 707). — Die anodische Oxydation von Jodat zu Perjodat ist dadurch zu erklären, daß Perjodat ein höheres Oxydationspotential besitzt als Jodat und aus diesem unter Aufnahme freier Energie entsteht. Wahrscheinlich erfolgt die B. nach dem Schema: $JO_3' + 2OH' + 2\oplus = JO_4' + H_2O$. W. OECHSLI (*Z. Elektrochem.* **9**, 803; *C.-B.* **1903** II, 1104). S. auch E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **9**, 584; *C.-B.* **1903** II, 478). — Bei der Elektrolyse von Jodidlösungen entsteht Perjodat höchstens in Spuren. FOERSTER u. GYR (*Z. Elektrochem.* **9**, 215; *C.-B.* **1903** I, 862). — Über den Einfluß indifferenter Ionen auf die elektrolytische B. der Perjodsäure und ihrer Salze s. auch E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **10**, 753; *C.-B.* **1904** II, 1188). Während an glatten Pt-Anoden beim Elektrolysieren neutraler Jodatlsgg. nur kleine Mengen JO_4' entstehen, erhöht die Ggw. von scheinbar indifferenten Ionen (Cl', SO_4'', ClO_3') die JO_4'-Bildung. Bei der Elektrolyse von HJO_3-Lsg. steigt das Anodenpotential durch HFl-Zusatz um etwa 1/4 Volt. E. MÜLLER. S. auch MÜLLER u. FRIEDBERGER (*Ber.* **35**, (1902) 2652). Vgl. auch S. 366.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die meisten Perjodate lösen sich schwierig oder nicht in W. In verdünnter HNO_3 sind die Perjodate ziemlich leicht löslich. BENGIESER. — Über die Leitfähigkeit von Perjodatlösungen s. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 64). (Vgl. S. 370 Konstitution.) — Über die Neutralisationswärme der Perjodsäure s. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 112). Vgl. auch THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **1**, (1882) 244 ff.). — Zur kristallographischen Kenntnis der Perjodate s. EAKLE (*Z. Kryst.* **26**, 558; *J. B.* **1896**, 361).

d) *Chemisches Verhalten.* — Kein Salz der Perjodsäure hat neutrale Reaktion RAMMELSBERG. — 1. *Verhalten der trockenen Perjodate beim Erhitzen.* — Beim Erhitzen verlieren die meisten Perjodate zunächst bei etwa 300°, zum Teil in noch weit niedrigerer Temp., O und verwandeln sich in Jodat; bei stärkerem Erhitzen werden sie unter Verlust von J und O weiter zers., und zwar um so leichter, je weniger Metall sie im Verhältnis zur Säure enthalten und je schwächer basische Eigenschaften dasselbe besitzt; die Metaperjodate zersetzen sich zum Teil mit explosionsartiger Heftigkeit; die Orthoperjodate der stärkeren Basen können dagegen Glühhitze ertragen und bilden sich zum Teil durch Glühen anderer Perjodate derselben Basen, insbesondere der Dimesoperjodate des Li, Ba, Sr und Calciums. Auch das Natriumdimesoperjodat hinterläßt einen Glührückstand, der neben NaJ Orthoperjodat enthält und erst bei sehr hoher Temp. sich in NaJ und Na_2O verwandelt. MAGNUS u. AMMERMÜLLER und LAUTSCH hielten denselben für ein Gemenge von NaJ und Natriumjodit; aber RAMMELSBERG zeigte, daß nach dem Ausziehen des NaJ mit A. der Rückstand sich in W. zu Natriumperjodat löst, hält es aber für wahrscheinlicher, daß letzteres sich erst durch Einwirkung des W. bilde; vgl. S. 359. Das Natriummetaperjodat und die Kaliumperjodate geben beim Glühen kein orthoperjodsaures Salz. RAMMELSBERG. Die Perjodate der anderen Metalle hinterlassen beim Glühen ein Gemisch von Jodid und Oxyd oder Metall. Natriumperjodat verliert 3/4 des O

durch schwächeres Glühen, das letzte $^1/_4$ des O entwickelt sich erst bei stärkerem und anhaltendem Glühen. Rose (*Handb.* **1**, (1867) 748).

2. *Gegen Jodide.* — Eine wss. Lsg. von Natriummetaperjodat entwickelt beim Stehen Ozon. Rammelsberg. — Die wss. Lsgg. scheiden aus KJ-Lsg. Jod aus, H. Rose (*Traité compl. de chim. anal.* **1**, 623); nicht nur die sauer reagierenden Metaperjodate, sondern in geringerem Grade auch die Dimesoperjodate haben diese Wrkg. Rammelsberg. Natriumperjodat verhält sich wie eine Verb. von $NaJO_3$ und aktivem O; seine Lsg. zeigt die Rk. des Ozons. NaJ wird in der Kälte durch eine Lsg. von $NaJO_4$ zers.; es entsteht freies J und die Lsg. wird gegenüber Lackmus alkal. Die Rk. verläuft nach: $3NaJO_4 + 2NaJ + 3H_2O = NaJO_3 + 2Na_2H_3JO_6 + J_2$. Läßt man die Mischung längere Zeit stehen, so verschwindet die alkal. Rk. nach: $2Na_2H_3JO_6 + J_2 = 3NaJO_3 + NaJ + 3H_2O$. Pechard (*Compt. rend.* **130**, 1705; *C.-B.* **1900** II, 159). — Die EMK. der Kette Pt | H_2 | n. KOH | n. KOH + 0.1-n. KJO_3 + 1-n. KJ | Pt = 1.194, die von Pt | H_2 | n. KOH | n. KOH + 0.1-n. KJO_4 + 1-n. KJ | Pt = 1.039, von Pt | H_2 | n. KOH | n. KOH + 0.1-n. KJO_4 + 0.1-n. KJO_3 | Pt = 1.325. E. Müller (*Z. Elektrochem.* **9**, 584, *C.-B.* **1903** II, 478). — Daraus und aus älteren Messungen über die EMK. des J kann die Möglichkeit gewisser Rkk. in saurer oder alkal. Lsg. abgeleitet werden. In schwach saurer Lsg. könnte die Rk. erfolgen: $J' + 3JO_4 = 4JO_3$ oder $JO_4 + 2J' + 2H^{\cdot} = J_2 + JO_3' + H_2O$. Nach Müller u. Friedberger (*Ber.* **35**, 2655; *C.-B.* **1902** II, 621) erfolgt in schwach saurer Lsg. die zweite Rk. In alkal. Lsg. erfolgt keine Rk. zwischen Jodid und Perjodat. Es liegt eine passive Hemmung vor, die durch Katalysatoren beseitigt werden kann. Die Rk. zwischen Jodid und Perjodat in n.-alkal. Lsg. kommt zustande, wenn Katalysatoren zugegen sind. Katalytisch wirkt eine Vermehrung der Wasserstoffionen, bzw. eine Verminderung der Alkalinität, ferner Pt, die Wärme und sehr wahrscheinlich das Licht. Die Wirksamkeit der Katalysatoren liegt in der Auslösung eines metastabilen Zustandes in der Lösung. E. Müller (*Z. Elektrochem.* **9**, 707; *C.-B.* **1903** II, 788).

3. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — Gegen Ferro- und Manganosalze verhalten sich die wss. Lsgg. der Alkaliperjodate wie die Säure selbst. Rammelsberg. H_2S, SO_2 usw. wirken auf sie wie die Säure. Durch H_2O_2 werden Perjodate unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. E. Müller (*Z. Elektrochem.* **7**, 509; *C.-B.* **1901** I, 870). — Perjodate greifen $H_2C_2O_4$ nur sehr langsam an. Die Oxydation kann aber durch Zusatz von $MnSO_4$ beschleunigt werden und dann als Bestimmungsmethode dienen. Péchard (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1101). — Kaliumperjodat wird durch Glucose allein (vgl. S. 362, Jodate) reduziert. O. Loew u. K. Aso (*Bull. of the College of Agric. Tokyo* **7**, 1; *C.-B.* **1906** II, 492).

4. *Sonstiges.* — Die Lsg. des Natriummetaperjodats fällt aus Ba-, Ca-. Pb- und Ag-Salzen Dimesoperjodate, während die Fl. sauer wird; der Nd. des Silbersalzes ist hellgelb und färbt sich mit W. erwärmt schwarzrot, In verd. HNO_3 sind sämtliche Perjodate ziemlich ll. Bengieser. — Der frischgefällte Silberniederschlag ist in NH_3 ll., der dunkel gefärbte, abgesetzte Nd. ist sehr schwer l. in NH_3. Durch $Pb(NO_3)_2$ wird ein weißer, in HNO_3 l. Nd. ausgeschieden. Rose (*Handb. d. analyt. Chem.* **1**, (1867) 748).

e) *Andere Perjodatverbindungen.* — Zur Darst. von Doppelverbindungen der Perjodsäure mit Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd wird das Perjodat oder die freie Säure mit der erforderlichen Menge des Hydrats oder Karbonats der Base, sowie mit dem Trioxyd und Wasser erhitzt. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10). Vgl. auch A. Rosenheim u. Liebknecht (*Ann.* **308**, (1899) 40). (Vgl. auch S. 370 unter VI.) — Über ein Cäsiumjodatperjodat von der Zus. $HCsJO_3,JO_4,2H_2O$ s. Bd. II, 1, S. 229.

VIII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — Vgl. die S. 371 unter Chemisches Verhalten angegebenen Reaktionen. — B. *Bestimmung.* — Das bei Zusatz von KJ und verd. H_2SO_4 ausgeschiedene J wird titriert. Vgl. ROSE-FINKENER (*Handb. d. analyt. Chem.* 2, (1871) 638). — Über die Bestimmung mittels Oxalsäure bei Ggw. von $MnSO_4$: PÉCHARD (*Compt. rend.* **128**, 1101; *J. B.* **1899**, 414). — Über die Bestimmung durch Zers. mittels H_2O_2 (unter Entw. von O): E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **7**, 509; *C.-B.* **1901** I, 870). Über die *Trennung von Jodsäure und Perjodsäure*: KÄMMERER (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 377). S. auch GARZAROLLI-THURMLACKH (*Ber. Wien. Akad.* **110** IIb, 787; *C.-B.* **1901** II, 1141).

JOD UND STICKSTOFF. JOD, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Übersicht: A. *Triazojodid*, N_3J, S. 373. — B. *Jodstickstoffe*, S. 373. — C. *Jodstickstoffammoniake*, S. 379. — D. *Jodammoniake*, S. 380. — E. *Hydrazin- und Ammoniumsalze des HJ*, S. 380.

A. Triazojodid. N_3J.

Wurde aus Stickstoffsilber und J nach: $N_3Ag + J_3 = N_3J + AgJ$ erhalten. — Schwach gelblich, im reinen Zustand vielleicht farblos, hat einen äußerst stechenden Geruch. In W. ziemlich ll.; auch l. in den meisten organischen Mitteln, wie A., $CHCl_3$, Benzol, ll. in Ae.; wl. in Petroläther. Die frische wss. Lsg. reagiert nicht mit Lackmus und Stärke. Sämtliche Lsgg. zersetzen sich schon bei 0° langsam unter B. von J und N. Dieselben Prodd. entstehen bei der Zers. der trockenen Substanz. In wss. Lsg. entsteht aber auch N_3H und HJO_3; letztere entstammt der HOJ, die nach $N_3J + H_2O = N_3H + HOJ$ entsteht. — N_3J übertrifft die unten besprochenen Jodstickstoffe an Explosivität und Unbeständigkeit, läßt sich sonst eher mit Jodcyan vergleichen. (Die Gruppen N_3 und CN ähneln sich auch sonst einander vielfach.) Bei der Einw. von Alkalihydroxyd entsteht kein Triazohydrat, N_3OH, oder dessen Salze, sondern neben Stickstoffmetall Hypojodit, welches sich in Jodat umwandelt. Die allotrope Modifikation des Stickstoffs, N_6 d. h. $(N_3)_2$, ließ sich aus N_3J nicht herstellen. — Das Verhältnis von J und N in der frisch bereiteten wss. Lsg. ergab sich wie 1 : 3. HANTZSCH (*Ber.* **33**, (1900) 522).

B. Jodstickstoffe.

Ältere Literatur:

SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **42**, (1829) 200; *Schw.* **58**, 228; *Pogg.* **17**, (1829) 304; *Berzel. J. B.* **10**, 64.
MILLON. *Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 78; *J. prakt. Chem.* **17**, (1839) 1; *Berzel. J. B.* **19**, 210.
MARCHAND. *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 1; *Berzel. J. B.* **21**, 59.
BINEAU. *Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 71; *J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 116; *Ann.* **56**, (1845) 209; *Berzel. J. B.* **26**, 144.
GLADSTONE. *Chem. Soc. Quart. J.* **4**, 34; *Ann.* **78**, 234; *J. B.* **1851**, 326; *Chem. Soc. Quart. J.* **7**, 51; *Pharm. C.-H.* **1854**, 56; *J. B.* **1854**, 316.
BUNSEN. *Ann.* **84**, 1; *J. B.* **1852**, 352.
STAHLSCHMIDT. *Pogg.* **119**, 421; *J. B.* **1863**, 403.

Man kennt eine Anzahl von nach verschiedenen Methoden dargestellten Verbb., die neben N und J in verschiedenen Verhältnissen meist auch H enthalten. Es ist zwar auch mehrfach eine einheitliche Formel für die Jodstickstoffe aufgestellt worden; doch lassen sich die vielen voneinander abweichenden Angaben bisher hiermit nicht in Einklang bringen.

a) *Bildung und Darstellung; Zusammensetzung und Konstitution der Jodstickstoffe.* — Die durch Vermischen von Jod oder Chlorjod mit wss. oder alkoh. NH_3 entstehenden schwarzen Ndd. sind nach BINEAU und GLADSTONE, nach letzterem stets, *Dijodamin*, NHJ_2. Nach STAHLSCHMIDT hat der bei Abwesenheit von W. aus alkoh. Lsg. erhaltene Nd. diese Zus., aber wss. NH_3 fällt aus alkoh. Jodlösung den Jodstickstoff NJ_3. BUNSEN erhielt aus J und NH_3

bei Abwesenheit von W. die Verb. NH_3,NJ_3; aus wss. JCl fällte NH_3 die ammoniakärmere Verb. $NH_3,4NJ_3$. Frühere Formeln NJ_3, GAY-LUSSAC, COLIN, NH_2J. MILLON; MARCHAND. — Jodstickstoff entsteht möglicherweise bei der Zers. des Tetramethylammoniumdichlorjodids, $(CH_3)_4NJCl_2$ durch wss. NH_3. DOBBIN u. MASSON (*J. Chem. Soc.* **49**, 846; *J. B.* **1886**, 698). — Bei Ggw. von A. wirkt J auf weißes Präzipitat immer unter B. von Jodstickstoff ein, ein geringer Zusatz von Karbolsäure verhindert dessen Bildung. RICE. (*Pharm. J. Trans.* [3] **6**, 765; *J. B.* **1876**, 285).

Darstellung. — 1. Man vermischt miteinander die kalt gesättigten Lsgg. von J und von NH_3 in absolutem A., und wäscht das niedergefallene schwarze Pulver mit absolutem A. frei von NH_4J. BUNSEN.

2. Man fällt alkoh. Jodlösung mit konz. wss. NH_3 und wäscht mit W. GLADSTONE; STAHLSCHMIDT. — Durch Eingießen einer alkoh. Jodlösung in W. und mehrmalige Dekantation wurde feinverteiltes J hergestellt und dieses mit stärkstem NH_3 bei oder unter 0^0 zusammengebracht, die Fl. von dem Pulver zwei- bis dreimal abgegossen und durch frisches NH_3 ersetzt. Das erhaltene schwarze Pulver wurde wiederholt mit $95^0/_0$igem, dann mit absolutem A., dann mit Ae. gewaschen und durch einen k. Luftstrom getrocknet. Das dargestellte Prod. von der Zus. NJ_3 explodierte mit größter Heftigkeit selbst unter W. Ein mit schwächerem NH_3 ohne Abkühlung hergestelltes Prod. hatte die Zus. N_2HJ_5. Ein drittes Prod., das mehrere Tage erst unter W. aufbewahrt, dann mit A. und Ae. gewaschen und getrocknet wurde, hatte die Zus. NHJ_2. Für diese Prodd. wurden folgende Formeln angenommen: $J_3N:NJ_3$; $J_3N:NHJ_2$; $J_3N:NH_2J$ oder $J_2HN:NHJ_2$. MALLET (*Chem. N.* **39**, 257; *J. B.* **1879**, 223).

3. Man fällt eine mit W. verd. Lsg. von J in Königswasser (welche JCl enthält) mit NH_3 und wäscht den Nd. schnell mit k. W. BUNSEN.

Nach 2) verfuhr schon SERULLAS, nach 3) schon MITSCHERLICH. — STAS (*Gesetze der Proportionen, Leipzig* **1867**, 138), welcher käufliches J zur Reinigung in Jodstickstoff verwandelt und durch Zers. desselben reines J erhält (vgl. S. 295), fügt zu gepulvertem J unter Umrühren konz. Ammoniakwasser, bis die anfangs dunkelbraune Fl. fast farblos geworden ist, wäscht durch Dekantation mit k. konz. Ammoniakwasser bis zur Entfernung des NH_4J und läßt abtropfen. Der so erhaltene Jodstickstoff (Dijodamin, STAS) ist schwarz, er bräunt sich beim Befeuchten mit k. W., wobei sich das W. unter Aufnahme von jodhaltigem NH_4J gelb bis orangebraun färbt. — Bildung des Jodstickstoffs 1) (des Jodstickstoffammoniaks): $2NH_3 + 6J = NH_3,NJ_3 + 3HJ$; des Jodstickstoffammoniaks 3), falls dasselbe aus ersterem entsteht: $4NH_3,NJ_3 = NH_3,4NJ_3 + 3NH_3$. Wäscht man das letztere mit W., bis der größte Teil unter B. von N und J zerlegt ist, so enthält der Rest immer noch NH_3, welches daher der Verb. angehört. BUNSEN. — B. bei Darst. 2), falls dabei Dijodamin gebildet wird: $3NH_3 + 4J = NHJ_2 + 2NH_4J$; die Hälfte des J geht in den Nd. über, falls man mit wss. NH_3 fällt, aber viel weniger, $^1/_5$ bis $^1/_9$, falls man absolut alkoh. Lsgg. anwendet. GLADSTONE. — B. bei Darst. 3) nach GLADSTONE: $2JCl + 3NH_3 = NHJ_2 + 2NH_4Cl$. — Nach SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 392) geht der B. des Jodstickstoffs die von Ammoniumhypojodit voraus, welches sich dann nach: $3NH_4OJ = NH_3,NJ_3 + 3H_2O + NH_3$ umsetzt. — Amorphen Jodstickstoff erhält man aus dem Reaktionsprodukt von 300 ccm HCl, D. 1.15, 28 ccm HNO_3, D. 1.41, und 100 g J bei 40^0 durch Einw. von NH_3 bei 0^0. Sehr gut ausgebildete Kristalle von Jodstickstoff kann man erhalten, wenn man NH_3 zu einer Lsg, von KOJ zufügt, die 0.02 g-Mol. pro Liter enthält. Bei der B. von Jodstickstoff aus J und NH_3 wird J in äquivalenten Mengen NH_4J und NH_4OJ umgesetzt; der größere Teil des letzteren zers. sich dann nach: $3NH_4OJ = N_2H_3J_3 + NH_4OH + 2H_2O$ (vgl. oben SCHÖNBEIN). Die B. des Jodstickstoffs ist eine umkehrbare Rk. Vielleicht entspricht dem Prod. die Formel NH_3,NJ_3 oder NH_2J,NHJ_2. CHATTAWAY u. ORTON (*Chem. N.* **79**, 90; *J. B.* **1899**, 457). S. auch SZUHAY (*Ber.* **26**, (1903) 1933). — Um den Bildungsvorgang beim Jodstickstoff zu untersuchen, benützt SELIWANOW (*Ber.* **27**, (1894) 433) die Rk. zwischen KJ und HOJ nach: $KJ + HOJ = KOH + J_2$. Starke Jodlösungen und NH_3 geben momentan Jodstickstoff. Verd. Jodlösung mit NH_3

gibt anfangs eine Lsg. nach: $NH_3 + H_2O + J_2 = NH_4J + HOJ$. Die B. der verschiedenen Jodstickstoffe erfolgt nach: $2NH_3 + 3HOJ = NH_3,NJ_3 + 3H_2O$; $NH_3 + 2HOJ = NHJ_2 + 2H_2O$; $NH_3 + 3HOJ = NJ_3 + 3H_2O$. Jodstickstoff löst sich in einem großen Überschusse von NH_3; die Lsg. enthält HOJ. Diese entsteht auch beim Zerfall der Jodstickstoffe unter dem Einfluß des W. Darauf weisen auch verschiedene Rkk. hin, wie die B. von JCl bei Einw. von HCl: $NJ_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOJ$; $3HOJ + 3HCl = 3H_2O + 3JCl$. Bei der Zers. in saurer Lsg. zerfällt die unbeständige HOJ nach: $5HOJ = 2J_2 + HJO_3 + 2H_2O$. Die Jodstickstoffe werden daher aus NH_3 und HOJ gebildet und zerfallen bei der Zers. wieder in diese Stoffe. SELIWANOW hält die Jodstickstoffe für Amide der HOJ und schlägt folgende Nomenklatur vor: *Sesquijodylamid* — NH_3,NJ_3 — *Dijodylamid* — NHJ_2 — *Trijodylamid* — NJ_3.

4. Auch durch Fällung von NH_4J mit wss. Chlorkalklösung wird Jodstickstoff gebildet. PLAYFAIR (*Chem. Gaz.* **1851**, 269). Nach: $CaO_2Cl_2 + 2NH_4J = NHJ_2 + CaCl_2 + 2H_2O + NH_3$. GLADSTONE.

5. Durch Fällung von wss. JCl_3 oder von chlorwasserstoffsaurer HJO_3 mit NH_3 entsteht Jodstickstoff nach ANDRÉ (*J. Pharm.* **22**, 137), nicht nach GLADSTONE. — Löst man HJO_3 in konz. HCl, so entwickelt sich Cl; es entsteht JCl und beim Sättigen mit NH_3 fällt Jodstickstoff nieder. Bei Anwendung von verd. HCl und wss. HJO_3 entsteht das Prod. erst beim Erwärmen. RASCHIG (*Ann.* **230**, 212; *J. B.* **1885**, 429).

6. Durch Fällung einer Mischung von Ammoniumjodat mit NH_4J durch KOH, falls man zuvor mit HCl versetzt hatte. SERULLAS.

7. Durch Fällung von Kaliumpolyjodid mit NH_3. SCHÖNBEIN. — Zu einer konz. Lsg. von KJ setzt man bis fast zur Sättigung J, versetzt dann mit überschüssigem NH_3 und wäscht das feinpulverige Prod. mit 1%iger NaCl- oder Na_2SO_4-Lsg. Es entstehen hierbei nur Jodstickstoffe und NH_4J, und zwar ist die Hälfte des angewendeten Jods als Jodstickstoff, die andere Hälfte als NH_4J vorhanden. Als wahrscheinlichste Bildungsgleichung ist nach der Untersuchung der Zersetzungsprodukte mit SO_2 die folgende anzusehen: $3NH_3 + 4J = 2NH_4J + NHJ_2$. Damit steht auch die saure Natur des Prod. in Einklang. SZUHAY (*Ber.* **26**, (1893) 1933).

8. *Sonstiges.* — Durch Zers. von Chlorstickstoff mit KJ nach MILLON; BINEAU erhielt so nur J mit gleichzeitiger Entw. von Stickgas. — Durch Zers. von Jodammoniak s. S. 380. — Nach F. RASCHIG (*Ann.* **230**, (1885) 212) geht das zuerst entstehende Stickstoffsesquijodamin, NH_3,NJ_3, während des Auswaschens allmählich in Dijodamin, NHJ_2, oder gar in Trijodamin, NJ_3, über. Von dem aus Jodlösungen gefällten Jodstickstoff ist der aus festem J und wss. Lsg. von NH_3 dargestellte durchaus verschieden. Während jener nur im trockenen Zustand explodiert, ist dieser sehr explosive Körper nur in Berührung mit NH_3 beständig und zers. sich schon beim Auswaschen, wobei kleine Detonationen erfolgen. Die Zus. des Körpers ist noch nicht festgestellt. RASCHIG. — Nach CHATTAWAY existiert nur ein Jodstickstoff von der Formel $N_2H_3J_3$. Über BaO in einer Atmosphäre von NH_3 und kurze Zeit über H_2SO_4 im Vakuum erhält man ein trockenes und NH_3 freies Produkt. CHATTAWAY. — Das Atomverhältnis N : J im explosiven Jodstickstoff ist nicht immer 1 : 2, sondern auch oft 1 : 3. MALLET (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, Nr. 175, 55; *J. B.* **1897**, 533). — Über die Konstitution des Jodstickstoffs s. auch O. SILBERRAD (*J. Chem. Soc.* **87**, 55; *Proc. Chem. Soc.* **20**, 192, 241; **22**, (1906) 15; *C.-B.* **1905** I, 722, 206, 207; **1906** I, 1327). — Nach NORRIS u. FRANKLIN (*Am. Chem. J.* **21**, (1899) 499)

ist entsprechend der Einw. des Jodstickstoffs auf aliphatische Amine die Formel NHJ_2 anzunehmen. — Nach RUFF (*Ber.* **33**, (1900) 3025) ist mindestens eines der beiden Stickstoffatome fünfwertig im Jodstickstoff, entsprechend den Formeln $J_3N:NH_3$ bzw. $J_3N:NJ$. — Über organische Jodstickstoffe vgl. RASCHIG (*Ann.* **230**, (1885) 221).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Der nach den verschiedenen Methoden dargestellte Jodstickstoff bildet ein braunschwarzes oder schwarzes Pulver. — Das von CHATTAWAY u. ORTON hergestellte kristallisierte Prod. bildet glänzende Nadeln, die kupferfarben im reflektierten und rot im durchscheinenden Lichte sind. Die Kristalle sind dichroitisch und wahrscheinlich orthorhombisch. D. 3.5. CHATTAWAY u. ORTON.

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Explosive Zersetzung beim Trocknen, durch Erschütterungen, durch verschiedene Zusätze usw.* — Beim Trocknen an kalter Luft tritt häufig Verpuffung ein. Es ist daher zweckmäßig, das Filter mit dem feuchten Niederschlage in kleinere Stücke zu zerreißen und diese weit auseinander zu legen, damit die Explosion gefahrlos bleibt. In einer mit NH_3-Gas gefüllten Glocke trocknet er, ohne zu verpuffen und wird dabei wieder explosiv. MILLON. Er nimmt dabei anfangs kein NH_3 auf, bildet aber bei sechsmonatlichem Aufbewahren im NH_3-Gase NH_4J und andere Produkte. BINEAU. — Der trockene Jodstickstoff verpufft durch geringfügige Veranlassungen mit heftigem Knall und Zerschmetterung naheliegender fester Körper mit einem im Dunkeln bemerkbaren violetten Lichte. Schon beim Trocknen an der Luft verpufft er häufig, um so leichter, je höher die Temp. ist; geringe Erschütterungen, Berührung mit einer Federfahne, ein schwacher Stoß, geringe Erwärmung oder das Zufügen von konz. H_2SO_4 oder anderen starken Säuren bewirken (wohl infolge der Entw. von Wärme) die Explosion. Feuchter Jodstickstoff verpufft beim Zerreiben nicht, STAS, oder erst bei stärkerem Reiben. Öle und andere Fette bewirken die Explosion nicht. — CHAMPION u. PELLET (*Compt. rend.* **75**, 210; *J. B.* **1872**, 98) brachten die Substanz zur Explosion, indem sie die Unterlage oder die sie umgebende Luft in hinreichend schnelle Schwingungen versetzten. — Die Explosion erfolgt auch durch Berührung mit gasförmigem Chlor oder Brom. CHAMPION u. PELLET (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, 447; *J. B.* **1875**, 168). — Bringt man die Verb. in die Brennpunkte zweier 2.5 m voneinander entfernter Hohlspiegel und veranlaßt die Explosion der Substanz in dem einen Brennpunkt, so explodiert sofort auch die im anderen Brennpunkt befindliche Substanz, dazwischen liegende aber nicht. Kleine Mengen Jodstickstoff, welche mit Goldschlägerhaut auf den Saiten von Streichinstrumenten befestigt waren, explodierten nicht auf den langen Saiten des Kontrabasses, wohl aber durch Töne, deren Schwingungszahl ungefähr über 60 liegt. Schwingende Platten liefern ähnliche Ergebnisse. CHAMPION u. PELLET. — Bei der Verpuffung entstehen Stickstoff und Joddampf, nach MILLON und MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 1) auch NH_4J. Es entstehen (aus Jodstickstoffammoniak) N und Jodwasserstoff ($NH_3.NJ_3 = 2N + 3HJ$), letztere Verb. zerfällt meist in ihre Elemente, oder bildet mit dem NH_3 des Jodstickstoffammoniaks NH_4J, wodurch dann auch der im Jodstickstoffammoniak enthaltene NJ_3 zerfällt. BUNSEN. S. auch CHATTAWAY (*Chem. N.* **74**, 267; *J. B.* **1896**, 403).

2. *Zersetzung durch Licht.* — Unter dem Einfluß des Lichtes zers. sich Jodstickstoff unter Entw. von reinem N und gleichzeitiger B. von NH_4J sowie etwas NH_4JO_3. Unter W. verläuft diese Zers. anfangs ruhig, endigt aber gewöhnlich mit einer heftigen Explosion; in NH_3 geht dieselbe ruhig bis zu Ende vor sich. Die Schnelligkeit der Zers. ist proportional der Lichtintensität. Das Wärmespektrum ist ohne Wirkung; von dem gefärbten Spektrum üben die gelben Strahlen die größte, die violetten Strahlen die geringste Wirkung aus. Bei der Zers. unter W. bildet sich NH_4J_2, unter NH_3 dagegen NH_4J. Die Zersetzbarkeit unter NH_3 läßt sich zur Photometrie und zur

Bestimmung des chemischen und mechanischen Äquivalentes des Lichtes verwenden. Sämtliche Jodstickstoffe werden durch Licht verändert. Wenn man sie mit verd. H_2SO_4, HCl oder SO_2 behandelt, so zersetzen sie sich zuerst unter Gasentwicklung mit nachfolgender heftiger Explosion. A. GUYARD (*Compt. rend.* **97**, 526; *Monit. scient.* [3] **13**, 1011; *J. B.* **1883**, 308). S. auch MALLET (*Am. Chem. J.* **10**, 332; *J. B.* **1888**, 510). — NJ_3 explodiert momentan durch Mg-Licht, nach einigen Minuten erst bei Anwendung von DRUMMOND'schem Kalklicht. WARREN (*Chem. N.* **64**, 197; *J. B.* **1891**, 162). — Nach CHATTAWAY u. ORTON (*Chem. N.* **79**, 90; *J. B.* **1899**, 457; *Am. Chem. J.* **24**, 159; *C.-B.* **1900** II, 621) wird in NH_3 suspendierter Jodstickstoff durch Sonnenlicht oder künstliches Licht zers. nach: $N_2H_3J_3 = N_2 + 3HJ$. Gleichzeitig erfolgen zum geringen Teile die Rkk.: $N_2H_3J_3 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HOJ$; $2NH_3 + 3HOJ + NH_3 = 3NH_4OJ$. Letzteres zers. sich in NH_4J und NH_4JO_3. Ähnlich verhält sich der in W. suspendierte Jodstickstoff, dem Lichte ausgesetzt. NH_4JO_3 entsteht aus 2 bis 4 % des ursprünglichen Prod. Die B. von NH_4OJ ist ein hydrolytischer Prozeß und erfolgt auch im Dunklen, die B. von N_2 und 3HJ nur im Lichte. In Gegenwart von W. verläuft außer den angegebenen Rkk. auch noch: $N_2H_3J_3 + 5HJ = 2NH_4J + 3J_2$. Trockener Jodstickstoff wird durch Licht heftig zers. unter B. von N, J und NH_4J; dieselben Prodd. liefert die Explosion durch Schlag oder Hitze. Rote Strahlen bewirken am schnellsten die Spaltung der Verb.; mit abnehmender Wellenlänge nimmt die Zeit, die bis zum Beginn des Auftretens von Stickstoffblasen verstreicht, zu; ein sekundäres Maximum erscheint im Blau. CHATTAWAY u. ORTON.

3. *Verhalten gegen Wasser.* — Unter k. W. zers. sich der Jodstickstoff allmählich im Laufe von 4 bis 6 Wochen, die Zers. erfolgt schnell, wenn man mit 10 T. W. auf 50 bis 60° erwärmt, sie wird bei 70° stürmisch, bei 80° so schnell, daß Überschäumen zu befürchten ist; in kochendes W. geworfener Jodstickstoff verpufft heftig. STAS. SERULLAS. MILLON. Bei 60 bis 65° entgeht eine kleine Menge der Zers., die durch Erhitzen des Wasserbades auf 100° völlig zerstört wird. STAS. Bei dieser Zers. entstehen etwas Stickstoff, SERULLAS, MILLON, Jod, eine Lsg. von J in NH_4J und Ammoniumjodat. STAS. SERULLAS. MILLON. Die Lsg. ist nach SERULLAS und MILLON neutral, nach GLADSTONES früherer Angabe durch HJO_3 und HJ (!) sauer, nach seiner späteren werden W. oder absol. A. beim Waschen von Jodstickstoff (nach 1) oder 2) dargestellt) stets aufs neue alkal. und enthalten auf 1 Atom N weniger als 1 Atom J. — Je mehr sich der Jodstickstoff der Formel NHJ_2 nähert, um so weniger wird er beim Waschen mit reinem W. verändert. Die Formel $N_8H_9J_{15}$ des gewaschenen Jodstickstoffs ist nicht sehr entfernt von der Formel $N_8H_8J_{16}$ d. h. $8NHJ_2$ des nicht gewaschenen Jodstickstoffs, so wie er innerhalb des Mittels, in dem er entstanden ist, existiert. GUYARD. — Durch überschüssiges W. erfolgt bei Ausschluß des Lichtes Zers. in NH_4J, NH_4OJ und J; dies erklärt das Verschwinden des N bei langem Auswaschen der Substanz, wobei schließlich nur J zurückbleibt. CHATTAWAY. S. auch RASCHIG.

4. *Gegen Wasserstoffperoxyd.* — Eine wss. Lsg. von Wasserstoffperoxyd zerlegt Jodstickstoff unter stürmischer Entw. von O und wenig N zu einer gelbbraunen Lsg., welche freies J, HJ, NH_4J und eine Spur HJO_3 enthält. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 401). — S. auch CHATTAWAY, nach welchem H_2O_2 in alkal. Lsg. Ammoniak, KJ, eine Spur KJO_3 bildet, während O und wenig N entwickelt werden.

5. *Gegen H_2S.* — Schwefelwasserstoffwasser zers. Jodstickstoff fast augenblicklich ohne Gasentwicklung unter Ausscheidung von S, zu einer Lsg. von NH_4J, SERULLAS, und freier Jodwasserstoffsäure. BINEAU. GLADSTONE. CHATTAWAY. — Die Hälfte des J geht in NH_4J, die andere Hälfte in freie HJ über,

$NHJ_2 + 2H_2S = NH_4J + HJ + 2S$, daneben entsteht etwas freie H_2SO_4. BINEAU. Die Lsg. des nach 2) dargestellten Jodstickstoffs enthält auf 1 Mol. NH_3 2.04 Mol. J, GLADSTONE; sie enthält auf 1 Mol. NH_3 2.98 bis 3.16 Mol. J ($NJ_3 + 3H_2S = NH_4J + 2HJ + 3S$), aber nach 1) dargestellter Jodstickstoff liefert mit H_2S eine Lsg. mit 1 Mol. NH_3 auf 1.92 Mol. Jod. STAHLSCHMIDT.

6. *Gegen SO_2.* — SO_2 zers. bei Gegenwart von W. ohne Gasentwicklung in NH_3, HJ und H_2SO_4, GLADSTONE, HJ und $(NH_4)_2SO_4$. CHATTAWAY. — Dabei werden auf 1 Mol. NH_3 2.03 Mol. HJ und 1.96 Mol. H_2SO_4 gebildet, also erfolgt die Zers. nach: $NHJ_2 + 2SO_2 + 4H_2O = NH_3 + 2HJ + 2H_2SO_4$. GLADSTONE. Das im Jodstickstoff vorhandende J braucht die doppelte Menge schweflige Säure wie freies J, die Hälfte des J geht in NH_4J über nach: $NHJ_2 + 2H_2 = NH_4J + HJ$. BINEAU.

7. *Gegen $Na_2S_2O_3$.* — In $Na_2S_2O_3$-Lsg. lösen sich die Jodstickstoffe unter B. von NaJ, freiem NH_3 und Ammoniumsulfat. GUYARD. — Nach CHATTAWAY bilden sich NH_3, NaJ und $Na_2S_4O_6$, oder es erfolgt die Zers. nach: $N_2H_3J_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2NH_4J + HJ + 3Na_2SO_4 + 3S$.

8. *Gegen Chlor und Brom.* — Cl zerstört den Jodstickstoff langsam, Bromwasser sogleich. GLADSTONE. Vgl. auch oben CHAMPION u. PELLET.

9. *Gegen Säuren, besonders HCl.* — Chlorwasserstoffsäure löst ohne Gasentwicklung zu einer neutralen, MILLON, zu einer roten Flüssigkeit, GLADSTONE, welche NH_4Cl und JCl, aber weder HJ, noch freies J enthält. GLADSTONE. BUNSEN. $NHJ_2 + 3HCl = NH_4Cl + 2JCl$. GLADSTONE. Der nach 1) dargestellte Jodstickstoff bildet auf 2 Mol. NH_3 3 Mol. JCl ($NH_3,NJ_3 + 5HCl = 2NH_4Cl + 3JCl$), der nach 3) bereitete auf 5 NH_3 12 JCl: $NH_3,4NJ_3 + 17HCl = 5NH_4Cl + 12JCl$. BUNSEN. — STAHLSCHMIDT erhielt bei nach 1) dargestelltem Jodstickstoff 1.029 Mol. NH_3 auf 2 Mol. JCl, bei nach 2) dargestelltem auf 1.03 Mol. NH_3 3 Mol. JCl, letzterer ist also NJ_3. ($NJ_3 + 4HCl = NH_4Cl + 3JCl$.) — Aus der chlorwasserstoffsauren Lsg. fällen KOH oder K_2CO_3 wieder Jodstickstoff, dieser läßt sich wiederholt in HCl lösen und durch KOH fällen. SERULLAS. Doch nimmt der Nd. bei jeder Fällung ab, weil sich N entwickelt und J abscheidet. MILLON. — Säuren bilden J und NH_3. Mit HCl bildet sich zuerst NH_4J und Chlorjod. (Näheres s. bei Bildung.) Sämtliche Substanzen, welche mit J reagieren, bilden dieselben Verbb. auch mit Jodstickstoff. CHATTAWAY.

10. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — Das J, welches im Jodstickstoff enthalten ist, verhält sich gegen reduzierende Agentien (H_2S, H_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ [vgl. unter 5), 6) u. 7)] As_2O_3, Sb_2O_3, $SnCl_2$, H_2S) wie Cl, das in einem Hypochlorit enthalten ist. CHATTAWAY u. STEVENS (*Chem. N.* **79**, 90; *J. B.* **1899**, 457). — Wss. As_2O_3 löst den Jodstickstoff langsam ohne Gasentwicklung zu NH_3 und HJ nach: $NHJ_2 + 2H_2O + As_2O_3 = NH_4J + HJ + As_2O_5$. Gefunden auf 1 Mol. verbrauchter As_2O_3 2.08 Mol. erzeugter Jodverbindungen. BINEAU.

11. *Gegen Alkali- und Erdalkalilaugen*; *gegen Alkalikarbonate.* — Wss. Kalilauge oder Kalkmilch, zu dem unter W. befindlichen Jodstickstoff allmählich gefügt, lösen ihn unter B. von NH_3 zu KJO_3 (und KJ?); dabei entwickelt sich nur eine Spur N, mehr bei schnellem Zusatz von konz. Kalilauge. Vielleicht nach: $3NHJ_2 + 6KOH = 2KJO_3 + 4KJ + 3NH_3$. SERULLAS. — Nach CHATTAWAY u. ORTON wirken wss. Alkalilaugen schnell zersetzend. Die Hauptreaktion ist eine Hydrolyse gemäß: $N_2H_3J_3 + 3KOH = 2NH_3 + 3KOJ = 2NH_3 + 2KJ + KJO_3$; nebenbei zerfällt ein Teil des $N_2H_3J_3$ in N und HJ. — K_2CO_3 oder Na_2CO_3 bilden NH_3, Jodid und Hypojodit, beim Erhitzen NH_3, Jodid und Jodat. Ähnlich wirken PbJ_2 und AgJ. CHATTAWAY u. ORTON. — $NaNH_3$ wirkt nach: $NH_3,NJ_3 + 3NaNH_3 = 6NH_3 + 3NaJ + N$; $NaNH_3 = NH_2Na + H$. HUGOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 5; *C.-B.* **1900** II, 836).

12. *Gegen Zink, As, Sb usw.* — Zink löst sich in Berührung mit W. und Jodstickstoff langsam zu ZnJ_2 und Zinkoxydammoniak, und zwar lösen 2 At. im Jodstickstoff enthaltenes J 2 Mol. Zn. $NHJ_2 + 2Zn + H_2O = NH_3 + ZnO + ZnJ_2$. BINEAU. — Zers. durch Jodmethyl: STAHLSCHMIDT (*Pogg.* **119**, (1863) 421), durch

Äthylamin: GILM (*Ber. Wien. Akad.* **30**, 126; *J. B.* **1858**, 340). — Über die Einw. von Zinkäthyl auf $N_2H_3J_3$: SILBERRAD. — Über die Einw. von As, Sb: CHATTAWAY.

13. *Gegen KJ.* — Durch KJ erfolgt bei Lichtabschluß Zers. unter B. von NH_3-freiem KJ_2 und es hinterbleibt ein im KJ unl. Jodstickstoff. GUYARD.

14. *Gegen KCN.* — KCN löst die Verb. unter Entw. von Stickstoff. GUYARD. — Die Rk. erfolgt nach: $NJ_3 + 3KCN + 3H_2O = NH_3 + 3KOH + 3JCN$. RASCHIG; MILLON. Nach CHATTAWAY entstehen NH_3, KJ und JCN.

15. *Gegen CuJ_2.* — Mit CuJ_2 bildet sich $CuJ_2,N_2H_4J_2$, granatrote Kristalle; beim Erhitzen dieser Verb. hinterbleibt CuJ, während J und die Zersetzungsprodukte des Jodstickstoffs entweichen. Werden diese kondensiert, so erhält man ein schwarzes Prod., welches durch W. in einen schwarzen kristallisierbaren Jodstickstoff zers. wird, der ganz dem J gleicht, sich aber von sämtlichen Stickstoffjodiden unterscheidet, da er unter Aufbrausen in NH_3 l. ist. GUYARD. — Das GUYARD'sche Kupferderivat ist nach SILBERRAD kein Derivat des Jodstickstoffs, sondern ein Cuprosaminperjodid, $Cu_2J_2(NH_3)_5J_4,H_2O$.

16. *Gegen Silberverbindungen.* — Mit feuchtem Ag_2O oder ammoniakalischer Lsg. von $AgNO_3$ liefert der Jodstickstoff einen schwarzen, explosiven, silberglänzenden, in NH_3 unl. Körper von der Zus. $AgNJ_2$. SZUHAY. — Bei Zusatz von Chlorjodlösung zu einer ammoniakalischen Silberlösung entsteht ein reines Prod. von der Zus. $NJ_3.NH_2Ag$. SILBERRAD.

d) *Anwendung.* — Die Jodstickstoffreaktion wird von TRILLAT u. TRUCHET (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 308; *C.-B.* **1905** I, 1188) zum Nachweise des NH_3 im Trinkwasser angewendet. S. auch CAVALIER u. ARTUS (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 745).

Berechnung nach BUNSEN.

	Nach (1)		BUNSEN		Nach (3)		BUNSEN
2N	28	6.80	6.78	5N	70	4.39	4.49
3H	3	0.74	0.73	3H	3	0.18	0.20
3J	381	92.46	92.49	12J	1527	95.43	95.31
H_3N,NJ_3	412	100.00	100.00	$H_3N,4NJ_3$	1597	100.00	100.00

Bezüglich der übrigen Formeln s. auch die beim chem. Verhalten angeführten Analysen.

C. Jodstickstoffammoniake.

Dargestellt aus J und fl. NH_3.

Bei Einw. von J auf fl. NH_3 wird selbst bei -80^0 Jodstickstoff gebildet, dessen Zus. dem Atomverhältnis $N_2 : J_3$ entspricht und der daneben je nach der Temp. verschiedene Mengen Kristallammoniak enthält. Als Kältebad diente durch fl. Luft gekühlter A., mit dem sich Tempp. bis zu -95^0 erzielen lassen. Es wurden die folgenden Verbb. isoliert: $NJ_3,12NH_3$ — $NJ_3,3NH_3$ — $NJ_3,2NH_3$ und NJ_3,NH_3. RUFF (*Ber.* **33**, (1900) 3025). — Die letzten drei Verbb. sind auch von HUGOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 5; *C.-B.* **1900** II, 836) dargestellt worden. Man nahm früher an, daß J in fl. NH_3 sich ohne chemische Rk. auflöst. HUGOT zeigte, daß sich dabei kristallisierte Verbb. bilden. Apparat und Darstellungsverfahren wurden von ihm näher beschrieben. — Die Prodd. sind explosiv, HUGOT; die Verbb. α) bis γ) sind bei niederer Temp. nicht explosiv; δ) ist explosiv. Die ammoniakreicheren Verbb. geben bei gewöhnlicher Temp. hellflüssige Gemenge von Jod, NH_4 und gewöhnlichem Jodstickstoff. RUFF.

Bei der Einw. von J auf Natriumamid in fl. NH_3 bildet sich zuerst eine Verb. Na_2NJ_3, welche durch weiteren Zusatz von Jod in die aufgeführten Jodstickstoffammoniakverbindungen übergeführt wird nach: $3NaNH_2 + 4J = Na_2N : J_3 + NaJ + 2NH_3$; $Na_2N : J_3 + 2J + NH_3 = NJ_3,NH_3 + 2NaJ$. — Gef. J : Na : N = 3 : 1.93 : 1.05. — RUFF.

α) $NJ_3,12NH_3$. — Bildet sich bei etwa -60^0 und kristallisiert in grünlich schillernden, braunroten Blättchen. — Gef. J : N = 3 : 13.3 bzw. = 3 : 11.76. — RUFF.

β) $NJ_3,3NH_3$. — Bildet grüne Kristalle, unterhalb +10° beständig. Die von diesen Kristallen abgesaugte Flüssigkeit enthält J, NH_3 und $NH_4J,3NH_3$. Hugot. — Gef. J : N = 3 : 4.09 bzw. = 3 : 3.93. — Ruff.

γ) $NJ_3,2NH_3$. — Die Verb. β) verliert bei —30° im Vakuum 1 Mol. NH_3 unter B. der in gelben Kristallen kristallisierenden Verb. $NJ_3,2NH_3$. Hugot. — Gef. J : N = 3 : 3.09. — Ruff.

δ) NJ_3,NH_3. — Die Verb. γ) verliert bei 0° noch 1 Mol. NH_3, und es entsteht die Verb. NJ_3,NH_3; feine, violette Nadeln. Das letzte Mol. NH_3 konnte nicht entfernt werden. — Hugot. — Gef. J : N = 3 : 2.02 bzw. = 3 : 1.97. — Ruff.

D. Jodammoniake.

a) $3NH_3,2J$. — Durch Einführung von J in trockenes Ammoniakgas, wobei 100 T. J in vier Stunden 19.47 bis 20.5 T. NH_3 aufnehmen. Bineau. 100 T. J nehmen bei 10° 8.3 T., bei 0° 9 T., bei —18° 9.4 T. NH_3 auf, bei 0° und darüber, nicht bei —18°, entwickelt sich etwas Stickstoff, Millon, nicht über 2 bis 3 % vom aufgenommenen NH_3 betragend. Bineau. Auch durch Erwärmen von J mit Ammoniumkarbonat, unter Entw. von W. und CO_2. Colin. Bineau. — Schwarzbraune, sehr zähe metallglänzende Fl., Gay-Lussac, bei viel NH_3 dünnflüssig wie W. Landgrebe (*Schw.* **52**, (1828) 100). — Entwickelt nach Gay-Lussac beim Erhitzen einen Teil NH_3 und verdampft dann unzersetzt mit violetter Farbe, nach Bineau geht neben konz. H_2SO_4 das NH_3 fort, so daß nur J mit einer Spur NH_4J zurückbleibt. — W. (auch feuchte Luft, Bineau) zers. das Jodammoniak in wss. NH_4J und niederfallenden Jodstickstoff. Gay-Lussac. HCl-Gas liefert N, NH_4Cl, NH_4J und freies Jod. Millon (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 88). Beim Schütteln mit Hg entstehen weiße Kristalle und eine schwach gelbe Fl., welche unter Ammoniakverlust fest und beim Einführen in Ammoniakgas wieder fl. wird; W. fällt aus ihr rotes HgJ_2. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 228; [3] **15**, (1845) 80). Vgl. auch unten Raschig.

			Bineau	
3 NH_3	51	16.72	16.3	16.8
2 J	254	83.28	83.7	83.2
3 NH_3,2J	305	100.00	100.0	100.0

b) bis d) NH_3,J. — $2NH_3,J$. — $5NH_3,2J$. — Wird J in einem Kölbchen mit NH_3-Gas zusammengebracht, so tritt Verflüssigung und Erwärmung des J ein. Es bildet sich, übereinstimmend mit Bineau (vgl. oben), $3NH_3,2J$ (bei 20°). Bei 80° entsteht NH_3,J, bei 0° $2NH_3,J$, bei —10° $5NH_3,2J$. Bringt man die stahlblaue Fl. (von der Zus. $5NH_3,2J$) aus der Kältemischung, so entwickelt sich NH_3 unter Aufbrausen, und beim Erwärmen geht schließlich die Gesamtmenge des NH_3 fort, dann verflüchtigt sich auch das J und es bleibt eine relativ kleine Menge NH_4J zurück. Die Verb. zers. sich mit W. in Jodstickstoff und NH_4J, mit A. mischt sie sich dagegen in jedem Verhältnis, ohne Jodstickstoff abzuscheiden. Auch in Ae. ist sie ohne Rückstand l. Ob eine chemische Verb. oder nur ein Gemisch vorliegt, bleibt unentschieden. — Behufs Ermittelung der Zusammensetzung wurden gewogene Mengen von J mit gasförmigem NH_3 behandelt und die Gewichtszunahme bestimmt; dieselbe entsprach fast genau der Theorie. — Raschig (*Ann.* **241**, (1887) 253). — Vgl. auch oben Millon, sowie Berzelius (*Lehrbuch* **3**, (1845) 293).

E. Hydrazin- und Ammoniumsalze der Jodwasserstoffsäure.

I. Hydrazinverbindungen. a) N_2H_5J. *Hydrazinmonojodid. Normales Diammoniumjodid.* — 1. Versetzt man eine verdünnte alkoh. Hydrazinhydratlösung mit Jodtinktur, so verschwindet die Farbe des J vollständig unter Entw. von N bis zu einem Punkte, bei welchem der nächste Tropfen Jodlösung Gelbfärbung der Fl. erzeugt. Beim Eindampfen der Lsg. erhält man das Monojodid N_2H_4,HJ. Die Reaktion verläuft quantitativ nach: $5N_2H_4.H_2O + 4J = 4N_2H_4.HJ + 5H_2O + N_2$. — 2. Durch Eindampfen einer wss. Lsg. von Hydrazinhydrat mit

überschüssigem HJ. — 3. Durch Versetzen einer alkoh. Lsg. von Hydrazinhydrat mit HJ und Fällen mit Äther. — 4. Durch Eindampfen von $N_6H_{12},2HJ$ mit HJ in wss. Lsg. (s. unter c). CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Lange, farblose Prismen, die bei 127° schmelzen und dann äußerst lebhaft verpuffen. Die Molekulargröße in wss. Lsg. entspricht $\frac{N_2H_4.HJ}{2}$. — Geht durch Eindampfen mit konz. HJ nicht in das Bijodid über. CURTIUS u. SCHULZ.

			CURTIUS u. SCHULZ			
			nach 1	nach 2	nach 3	nach 4
N_2	28	17.51	17.71	17.62	17.55	17.71
H_5	5	3.12	3.26	2.93	3.31	3.30
J	127	79.37	79.47	79.15	79.11	79.58
N_2H_5J	160	100.00	100.44	99.70	99.97	100.59

b) $N_2H_6J_2$. *Hydrazindijodid. Diammoniumdijodid.* — 1. Durch Zers. von Benzalazin, $N_2(CHC_6H_5)_2$, mit rauchender HJ. (Über die Darst. des Benzalazins s. S. 168). — Kann nicht erhalten werden durch Eindampfen einer Lsg. von Hydrazinhydrat mit überschüssiger HJ, auch nicht durch Fällung einer alkohol., mit HJ versetzten Hydrazinhydratlösung mit Ae., ebenso nicht durch Eindampfen des Trihydrazinbijodhydrats (s. unten) mit konz. Jodwasserstoffsäure. CURTIUS u. SCHULZ. — 2. Entsteht auch durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Methyljodid. v. ROTHENBURG (*Ber.* **26**, (1893) 865). — Sehr hygroskopisches Salz, färbt sich am Licht braun, schmilzt bei 220°. In wss. Lsg. ist die Molekulargröße $\frac{N_2H_4,2HJ}{4}$. Man kann annehmen, daß 1 Mol. $N_2H_4,2HJ$ in wss. Lsg. in $2NH_3$ und 2J gespalten ist. CURTIUS u. SCHULZ. — Liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort Benzalazin. v. ROTHENBURG.

Über die möglichen Strukturformeln des Mono- und Dijodids vgl. CURTIUS u. SCHULZ.

			CURTIUS u. SCHULZ	v. ROTHENBURG
N_2	28	9.73	10.08	9.8
H_6	6	2.08	2.25	
J_2	254	88.19	87.63	
$N_2H_6J_2$	288	100.00	99.96	

c) $N_6H_{12},2HJ$ *bzw.* $3N_2H_4,2HJ$. *Trihydrazinbijodhydrat.* — Man setzt zu einer Auflösung von Hydrazinhydrat in wenig A. nur solange Jod, bis eine reichliche Ausscheidung von weißen Kristallen eintritt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit A. gewaschen und getrocknet. CURTIUS u. SCHULZ. — 2. Entsteht auch bei Einw. von Äthyl- und Isoamyljodid auf Hydrazinhydrat. v. ROTHENBURG. — Große, weiße Nadeln, die bei 90° schmelzen und optisch zweiachsig sind, CURTIUS u. SCHULZ; sehr hygroskopisch v. ROTHENBURG; ll. in Wasser. In wss. Lsg. kommt der Verb. die Molekulargröße $\frac{N_6H_{12},2HJ}{5}$ zu, was einer Zerlegung in drei Moll. Hydrazinhydrat und zwei Moll. HJ entspricht. — Die wss. Lsg. mit HJ eingedampft führt zum Monojodid nach: $N_6H_{12}.2HJ + HJ = 3N_2H_4.HJ$; das Bijodid entsteht nicht. CURTIUS u. SCHULZ.

Konstitution vielleicht: NH_2 / $J.H_2N$, $NH_2.J$ / $H.H_2N$, $NH_2.H$ / NH_2 CURTIUS u. SCHULZ.

			CURTIUS u. SCHULZ		v. ROTHENBURG
N_6	84	23.86	23.24	23.71	23.9
H_{14}	14	3.97	4.33	3.79	
J_2	254	72.17	71.73	71.64	
$N_6H_{14}J_2$	352	100.00	99.20	99.14	

II. Ammoniumverbindungen. a) *Ammoniumjodid.* NH_4J. α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Jodwasserstoffsäure verdichtet das gleiche Vol. Ammoniakgas. Bildung aus J und wss. NH_3 vgl. Bd. I, 1, S. 213 und d. Bd. S. 374. — Man neutralisiert NH_3 oder Ammoniumkarbonat mit wss. HJ oder fällt FeJ_2 durch Ammoniumkarbonat. Jacobsen (*N. Jahrb. Pharm.* **20**, 91; *C.-B.* **1864**, 192; *J. B.* **1863**, 173) löst gleiche Äq. KJ und $(NH_4)_2SO_4$, jedes für sich, in sd. W., mischt, fügt nach dem Abkühlen 15% vom angewandten W. an A. zu, läßt stehen, entfernt das auskristallisierte K_2SO_4 und gewinnt das vollständig in Lsg. gebliebene NH_4J durch Abdampfen bis zur Kristallisation, wobei etwas alkoh. NH_3 zugesetzt wird. Aus der eingedampften Mutterlauge und dem auskristallisierten K_2SO_4 nimmt alkoholhaltiges W. den Rest des NH_4J auf. — Nach Beyer (*Dingl.* **171**, (1864) 466) mischt man die Lsgg. von KJ und Weinsäure, filtriert das in der Kälte ausgeschiedene $KH_5C_4O_6$ ab, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniumkarbonat und dampft zur Trockene ein. Man erhält auf diese Weise ein weißes Produkt. — 2. Durch Zers. von $3NH_3O.HJ$. Vgl. dort S. 385. — 3. Bei der Zers. des Jodstickstoffs (s. S. 376) unter dem Einflusse des Lichtes s. Guyard (*Compt. rend.* **97**, (1883) 526). — Läßt man auf ein Gemisch von J und überschüssigem NH_3 Licht einwirken, bis das J verschwunden ist, so kristallisiert beim Verdampfen der Lsg. NH_4J, während in der Mutterlauge NH_4JO_3 zurückbleibt. Guyard.

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallisiert kubisch, vermutlich pentagonikositetraedrisch; meist farblose Würfel. Bödecker. — Aus wss. Lsg. und aus mit Harnstoff versetzter Lsg. erhält man Würfel, bei Zusatz von $CrCl_3$, $FeCl_3$, PbJ_2 Oktaeder. Retgers (*Z. physik. Chem.* **9**, 267; *J. B.* **1892**, 15). S. auch Slavik (*Z. Kryst.* **36**, 268; *C.-B.* **1902** II, 779). — Mit W. gepreßt, erhält man zerreibliche Massen. Spring (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 532). — NH_4Cl und NH_4J bilden isomorphe Mischungen, doch ist die Mischbarkeit sehr beschränkt, so daß wahrscheinlich Isodimorphie besteht. Gossner (*Z. Kryst.* **40**, 69; *C.-B.* **1904** II, 1691). S. a. Groth (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 167, 185). — D. 2.498, Bödecker; 2.443, Schröder (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 7; *J. B.* **1879**, 32); $D._4^{15}$ 2.5168, H. Schiff u. Monsacchi (*Z. physik. Chem.* **21**, (1897) 277); 2.501, Slavik; 2.464, Nicol (*Wied. Ann. Beibl.* **7**, 567, *J. B.* **1883**, 87); 2.515. Le Blanc u. Rohland (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 277). — Dampfdichte bei 440°: 2.59, bei 860°: 2.78, also Verdichtung auf 4 Volumina. Deville u. Troost (Ber. 2.503). Vgl. S. 172 bei NH_4Cl. — Verdampft bei abgehaltener Luft unzersetzt, bei Luftzutritt erhält man ein gelbes Sublimat. Le Blanc u. Rohland. — Über die Dampfspannung s. G. Tamman (*Mém. de l'Acad. Pétersb.* [7] **35**, (1887) 35; *J. B.* **1888**, 185).

Löslichkeit. — NH_4J ist sehr zerfließlich, ll. in W. und A.; die Lsg. färbt sich an der Luft gelb. — Löst sich in W. unter Kontraktion. Perkin. Nicol. Schiff u. Monsacchi.

Löslichkeit von NH_4J in Wasser nach Nicol:

% NH_4J	gefundene D. der Lsg.	berechnete D. nach der Formel $\frac{100}{\frac{p}{d} + \frac{P}{D}}$
18.58	1.12631	1.1241
10.92	1.07118	1.0694
6.71	1.0394	1.0381

Scheint nach der beobachteten Kontraktion eine Dissoziation zu erleiden. Nicol. (Über obige Formel vgl. S. 174.)

Über die Löslichkeit in W. s. auch Guthrie (*Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 213); Eder (*Dingl.* **221**, (1876) 189). Nach Eder lösen sich in 1000 g W. bei + 15° 1670 g. — Ll. in fl. NH_3. H. Moissan (*Compt. rend.* **133**, 713; *C.-B.* **1901** II, 1297). — L. in fl. SO_2, Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton.

Leitfähigkeit. — Vgl. F. Kohlrausch (Landolt-Börnstein, *Physikal.-Chem. Tabellen* **1905**, S. 736). — Über das Leitungsvermögen und den Dilutionskoeffizienten: Arrhenius (*Recher-*

ches sur la conductibilité galvanique des élektrolytes, Stockholm 1884; *J. B.* **1885**, 260). — Leitfähigkeiten in Methylalkohol und wss. Methylalkohol: ZELINSKY u. KRAPIONI (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 40), in Aceton: DUTOIT u. LEVIER (*J. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435). Molekulares Leitungsvermögen in Aceton im Vergleich zu Methylalkohol und Wasser: CARRARA (*Gaz. chim. ital.* **27** I, 207; *J. B.* **1897**, 273). — Leitfähigkeit in fl. NH_3: CADY (*J. of Phys. Chem.* **1**, 707; *J. B.* **1897**, 268); FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **24**, (1900) 83); in Pyridin: ST. V. LASZCZYNSKI u. ST. V. GORSKI (*Z. Elektrochem.* **4**, 290; *J. B.* **1897**, 274); in fl. SO_2 bei 0°: P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER (*Bull. Acad. St. Pétersb.* [5] **15**, 17; *C.-B.* **1902** I, 344).

Thermisches Verhalten. — *Bildungswärme* von J (fest) + H_4 + N = NH_4J + 65100 cal. OGIER (*Compt. rend.* **89**, 705; *J. B.* **1879**, 120). — J (Gas) + H_4 + N = NH_4J + 56000 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779). — Bildungswärme des kristallisierten Salzes aus gasförmigem NH_3 und HJ: 43460 cal., aus den Elementen 49310 cal. THOMSEN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 5; *J. B.* **1880**, 113). — *Lösungswärme* in W.: 3520 bis 3585 cal. THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* **3**, (1883) 187).

Sonstiges. — *Brechungsindex* μ der FRAUENHOFER'schen Linien C, D, F: 1.6938, 1.7031, 1.7269. TOPSOË u. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **31**, 1; *J. B.* **1873**, 139). — Brechungsexponent des festen Salzes: LE BLANC u. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 277). — Molekularvolumen: TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 20). — Magnetische Molekulardrehung: W. H. PERKIN (*Chem. N.* **62**, (1890) 255). — Kompressibilität und Oberflächenspannung: RÖNTGEN u. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **31**, 1000; *J. B.* **1886**, 132).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Die wss. Lsg. von NH_4J färbt sich an der Luft gelb. Die Einw. verschiedener Lichtquellen (Sonnenlicht, elektrisches Licht, Magnesiumlicht) auf NH_4J für sich allein und bei Ggw. von Säuren wurde von A. R. LEEDS (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, 1017; *J. B.* **1879**, 182) untersucht. Die während einer Stunde ausgeschiedenen Jodmengen sind bei:

	elektrischem Licht	Sonnenlicht	Mg-Licht
$NH_4J + H_2SO_4$	15.0 mg J	3.9 mg J	0.06 mg J
NH_4J + HCl	9.8 „ „	2.3 „ „	0.07 „ „

Die Jodabscheidung ist nur eine Wrkg. des Lichtes, Erhitzen der verd. Lsgg. bringt sie nicht hervor. Die Ggw. von O ist notwendig, da sie bei vollkommenem Ausschluß der Luft auch durch die intensivste Beleuchtung nicht erfolgt. LEEDS. — Der Dampf von SO_3 wird bei gewöhnlicher Temp. absorbiert unter Zers. und Entw. von SO_2 und B. einer rotgelben Masse. H. ROSE. — NH_4J verdampft im HCl-Gase unzersetzt, erst bei 360° bis 440° wird etwas NH_4Cl gebildet. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 200; *J. B.* **1867**, 174). Auch durch Erhitzen mit überschüssiger HJ, D. 2.00, auf 280° wird NH_4J nicht merklich zersetzt. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, (1868) 179). — Die wss. Lsg. löst J und es entsteht bei Sättigung mit J eine dunkelbraune, fast undurchsichtige Fl. Vgl. S. 338 Polyjodide und S. 384 bei NH_4J_3.

b) *Jodwasserstoffammoniak bzw. Ammoniumjodid mit Ammoniak.* — Bei entsprechend niedriger Temp. vereinigt sich HJ mit NH_3 zu Verbindungen mit höherem NH_3-Gehalt als Ammoniumjodid. L. TROOST (*Compt. rend.* **92**, (1881) 715).

α) *Jodwasserstoffdiammoniak.* HJ,$2NH_3$ *bzw.* NH_4J,NH_3. — Die Spannung nimmt mit der Temp. sehr langsam zu. Die Dissoziationserscheinungen sind der HBr-Verb. (vgl. S. 271) sehr ähnlich:

Temp.	—27°	—16°	—10°	0°	+9°
Tension	10 mm	17	27	57	100
Temp.	+19°	+27°	+35°	+56°	
Tension	180 mm	280	455	1140.	

β) *Jodwasserstofftetraammoniak.* HJ,$4NH_3$ *bzw.* $NH_4J,3NH_3$. — Die Verb. schmilzt bei —12° und zeigt Überschmelzung. Die Dissoziationsspannung wächst schneller als bei der vorigen Verb.:

Temp.	—27°	—19°	—9.8°	0°	+9.9°
Tension	130 mm	150	235	380 mm	580 mm

Temp.	+14.6	+19.5°	+25°	+30.0°
Tension	700 mm	840	995	1160

γ) *Jodwasserstoffheptammoniak.* $HJ,7NH_3$ *bzw.* $NH_4J,6NH_3$. — Schmilzt bei 28° und zeigt eine mit der Temp. sehr schnell wachsende Dissoziationsspannung:

Temp.	—29°	—21.2°	—12.8°	—5°	0°
Tension	435 mm	575	770	1035	1250

Temp.	+4.7°	+9.4°	+11.4°
Tension	1415 mm	1620	1735

Die Darst. noch ammoniakreicherer Verbb. scheiterte an der Schwierigkeit, die erforderlichen niedrigen Temppp. konstant zu erhalten. TROOST.

c) *Jodammoniumjodid.* $H_3NJ.J$ *oder* NH_3,J_2.(?) — Trägt man in die gesättigte Lsg. von Ammoniumnitrat oder -karbonat $^1/_3$ Äq. KOH und hierauf nicht überschüssiges J ein, so scheidet sich aus der farblos bleibenden Lsg. c) als braunschwarze Fl. aus. Anscheinend dieselbe Verb. wird durch Vermischen von gesättigtem wss. KJ_2 mit einer Mischung von wss. KOH und NH_4NO_3 erhalten. GUTHRIE (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, 239; *C.-B.* **1864**, 36; *J. B.* **1863**, 173). — Durch Einw. von trockenem NH_3-Gas auf trockenes J und Absorption des überschüssig aufgenommenen NH_3 durch Stehenlassen neben konz. H_2SO_4. SEAMON (*Chem. N.* **44**, 188; *J. B.* **1881**, 179). — Braunschwarze Flüssigkeit. GUTHRIE. Schwarze, glänzende, in dünnen Schichten rotbraune Fl.; $D._{15}$ 2.46. Wird bei —2° fest, zersetzt sich oberhalb 15° langsam, bei 70° schnell. SEAMON. — Zersetzt sich beim Erhitzen in J und eine jodhaltige, unzersetzt destillierbare Fl., vielleicht Jodammoniak, $3NH_3,2J$. (Vgl. S. 380.) Zerfällt an trockener Luft in J und NH_3. Entwickelt mit W. Stickstoff, scheidet Jodstickstoff ab und bildet eine rotbraune Lsg., die J, HJ und NH_4J enthält: $2H_3N,J_2 = NHJ_2 + NH_4J + HJ$. Das J ist durch Zers. des Jodstickstoff entstanden. Alkalihydroxyde wirken wie W., auch HCl und H_2SO_4 zersetzen schnell, erstere nach: $H_3N,J_2 + HCl = NH_4Cl + 2J$. Durch Schütteln mit Hg werden HgJ_2 und NH_3 gebildet. — Löst sich in wss. KJ, in A., Ae., CS_2 und schwieriger in $CHCl_3$. — Bei fraktioniertem Lösen in $CHCl_3$ zeigt der ungelöste Rest die Zus. H_3N,J_2 unverändert. GUTHRIE. Ll. in absolutem A., Ae., Eisessig, Glycerin, weniger l. in Benzol und CS_2. SEAMON.

Nach NORRIS u. FRANKLIN (*Am. Chem. J.* **21**, 499; *C.-B.* **1899** II, 171) liegt keine Verb., sondern ein Gemisch von Jodstickstoff, NHJ_2 und Ammoniumperjodid vor.

	Berechnet von RITTER u. KRAUT		GUTHRIE	
N	14	5.17	4.88	5.43
3H	3	1.11		
2J	254	93.72	93.47	93.04
H_3N,J_2	271	100.00		

d) *Ammoniumtrijodid.* NH_4J_3. — Man löst J bis zur Sättigung in einer konz. Lsg. von NH_4J oder man verrührt die gemengten Kristalle von NH_4J und freiem J mit wenig W., bis nichts mehr gelöst wird. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* **33**, 397; *J. B.* **1878**, 219). — In sehr schönen Kristallen läßt sich die Verb. erhalten, wenn man eine in der Wärme gesättigte Jodlösung nach Zusatz der berechneten Menge NH_4J langsam abkühlen läßt. ABEGG u. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 403). — Dunkelbraune, tafelförmige Kristalle. JOHNSON. Kristallisiert rhombisch und ist isomorph mit den Trijodiden der Alkalimetalle. a : b : c = 0.6950 : 1 : 1.1415. WHEELER, BARNES u. PRATT (*Am. Chem. J.* **19**, 672; *C.-B.* **1897** II, 586). — Unverändert l. in wenig W., wird durch viel W. unter Jodabscheidung zersetzt. D. 3.749. Es ist wenig zerfließlich. JOHNSON. — Über das Verhalten der Verb. beim Schütteln mit Benzol und über die Jodtension des NH_4J_3 s. ABEGG u. HAMBURGER.

JOD, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF.

Nitrojodsäure? — Bereits von MILLON bemerkt. — Wird durch Einw. von HNO_3 oder von Salpeterschwefelsäure auf J als voluminöses, gelbes Pulver erhalten, läßt sich aber nicht ohne Zers. trocknen, da es sowohl unter der Glocke neben CaO, wie im trocknen Luft- oder Kohlendioxydstrom NO entwickelt und dabei Unterjodsäure oder ein Gemenge dieser Säure mit HJO_3 zurückläßt. — Die Nitrojodsäure zersetzt sich an der Luft in J, HJO_3 und HNO_3, sie wird durch W., wss. Säuren oder Alkalilaugen zersetzt, löst sich in HCl unter Entw. von Cl zu Chlorjod und verpufft mit A., Ae. oder Essigäther unter Feuererscheinung. Sie löst sich langsam in konz. H_2SO_4 und scheidet sich aus dieser Lsg. beim Stehen und Reiben oder bei Zusatz von rauchender HNO_3 wieder aus. Diese Lsg. entwickelt beim Kochen viel NO, auch dann, wenn anhängende HNO_3 durch Waschen mit konz. H_2SO_4 entfernt worden war. KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **83**, 65; *J. B.* **1861**; 134). Nach KÄMMERER $J_2O_4(NO)_2$ (also vielleicht OJ.O.NO?).

Das Jodid der HNO_3 konnte durch direkte Vereinigung von N_2O_4 und J nicht erhalten werden. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 1, *J. B.* **1871**, 238).

JOD, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

I. Hydroxylaminjodide.

A. *Sogenannte basische Verbindungen.* — $2NH_2OH.HJ$ und $3NH_2OH.HJ$ entstehen aus NH_3O und CH_3J oder HJ in methylalkoholischer Lsg. Welches der beiden Salze auskristallisiert, hängt von der Menge des angewendeten NH_2OH ab. $3NH_2OH.2HJ$ konnte nicht dargestellt werden. DUNSTAN u. GOULDING (*J. Chem. Soc.* **69**, 839; *J. B.* **1896**, 415). Aus CdJ_2 und freiem Hydroxylamin wurde die Verb. $CdJ_2,3NH_2OH$ in farblosen Kristallen von großer Beständigkeit erhalten, l. in A. und W., unl. in Ae. Es zeigt sich bei dieser Verb. die schon von DUNSTAN u. GOULDING bemerkte Neigung des J, sich mit 3 Mol. Hydroxylamin zu verbinden. ADAMS (*Am. Chem. J.* **28**, 198; *C.-B.* **1902** II, 1030).

a) $2NH_2OH.HJ$. — Bildet sich, wenn nur ein wenig mehr als die berechnete Menge NH_2OH vorhanden ist, oder beim Verdampfen der Mutterlaugen bei der Darst. von $3NH_2OH.HJ$. DUNSTAN u. GOULDING. Entsteht auch aus der ätherischen Lsg. des Hydroxylaminjodhydrats. M. ADAMS (*Am. Chem. J.* **28**, 198; *C.-B.* **1902** II, 1030). — Die Kristalle ähneln jenen der Verb. $3NH_2OH.HJ$, zerfließen aber schneller in feuchter Luft, leichter l. in W., A. und Methylalkohol, unl. in Ae. Am besten wird es aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei schwache Zers. eintritt. Beim Umkristallisieren aus W. wird J frei. — Reagiert sauer; ist ein kräftiges Reduktionsmittel. DUNSTAN u. GOULDING.

b) $3NH_2OH.HJ$. — Bei Einw. von CH_3J bei gewöhnlicher Temp. auf überschüssiges NH_2OH in Methylalkohol entsteht neben $3NH_2OH.HJ$ Hydroxylaminjodid, $NH_2O.HJ$, die durch Lösen in Methylalkohol und fraktionnierte Fällung durch Ae. getrennt werden. DUNSTAN u. GOULDING. Entsteht auch bei der Einw. von tertiärem Butyljodid auf Hxdroxylamin. PILOTY und RUFF (*Ber.* **30**, (1897) 334). — Weiße glänzende Blättchen; beständig in trockener Luft. DUNSTAN u. GOULDING. — Schmp. 103° bis 104°, PILOTY u. RUFF. — Zerfließen in feuchter Luft unter Abgabe von NH_2OH; l. in W., A. und Methylalkohol, unl. in Äther. DUNSTAN u. GOULDING. — Verliert beim Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol oder besonders aus W. allmählich W. unter B. von $2NH_3O.HJ$, diese Zers. wird aber vermieden, wenn der Fl. etwas freies NH_2OH zugesetzt wird. Reagiert gegen Lackmus sauer und ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Auf etwa 100° erhitzt, zersetzt es sich plötzlich in N, W. und NH_4J nach: $3NH_2OH.HJ = NH_4J + N_2 + 3H_2O$. DUNSTAN u. GOULDING.

	Dunstan u. Goulding a)				Dunstan u. Goulding b)	
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden
$2NH_3O$	34.02%	34.5 33.9 33.4%		$3NH_3O$	43.6%	43.7 43.59 43.8%
J	65.45%	66.70%		J	55.9%	55.7%

B. $NH_2OH.HJ$. *Sogenanntes Hydroxylaminjodhydrat.* — Eine Lsg. äquimolekularer Mengen frisch destillierten Hydroxylamins (2.8 g) mit 12.7%igem HJ in 100 g W. wird im Vakuum bei höchstens 26° eingeengt. Wolffenstein u. Groll (*Ber.* **34**, (1901) 2417). S. auch Adams (*Am. Chem. J.* **28**, 198; *C.-B.* **1902** II, 1030). — Kristallisiert in reinem Zustande in farblosen, flachen Nadeln. Im Vakuum über P_2O_5 wurden meist hellgelb gefärbte Nadeln erhalten, die sich beim Erwärmen unter Jodabscheidung dunkel färbten und bei 83° bis 84° explosionsartig zersetzten. Das Salz ist sehr hygroskopisch; läßt sich aus wenig Methylalkohol umkristallisieren. Wolffenstein u. Groll. Die Verb. ist sehr unbeständig, zerfließt an der Luft, färbt sich in wss. Lsg. gelb. Adams. — Die Unbeständigkeit der Verb. rührt vielleicht von der reduzierenden Wirkung des HJ auf NH_2OH her. Dunstan u. Goulding (*J. Chem. Soc.* **69**, 839; *J. B.* **1896**, 416).

		Wolffenstein u. Groll	
	Berechnet	Gefunden	
NH_3O	20.5	20.7	20.7
J	78.8	78.3	78.6

II. Ammoniumsalze der Sauerstoffsäuren des Jods.

A. *Ammoniumhypojodit.* NH_4OJ (?). — Jodwasser mit wss. NH_3 bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, zeigt anfangs bleichende Eigenschaften, vielleicht wegen eines Gehaltes an Ammoniumhypojodit. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 387). Vgl. auch S. 341 bei HOJ. — Über die B. von NH_4OJ bei der Zers. von Jodstickstoff durch NH_3 s. Chattaway u. Orton (*Am. Chem. J.* **24**, 159; *C.-B.* **1900** II, 621). Vgl. bei Jodstickstoff und HOJ.

B. *Ammoniumjodate.* a) NH_4JO_3. α) *Bildung u. Darstellung.* — 1. Als schwer lösliches Kristallpulver durch Neutralisation von wss. HJO_3 oder JCl_3 mit NH_3 oder Ammoniumkarbonat; durch langsames Verdunsten in farblosen, stark glänzenden Würfeln zu erhalten. — 2. In kleiner Menge aus Jodwasser und Ammoniak, vgl. unter A). — 3. Aus $(NH_4)_2CO_3$ und $BaJO_3$ in der Kälte. Kämmerer (*Pogg.* **138**, 390; *J. B.* **1871**, 227). — 4. Über die B. aus NH_3 und Jod: Guyard (*Compt. rend.* **97**, (1883) 526), vgl. bei Jodstickstoff und NH_4J, S. 377 u. 382, bei der Zers. von Jodstickstoff. Chattaway u. Orton (*Am. Chem. J.* **24**, 159; *C.-B.* **1900** II, 621). (Vgl. S. 377, Jodstickstoff.)

β) *Eigenschaften.* — Die Kristalle sind nach Ries (*Z. Kryst.* **41**, (1905) 250) wahrscheinlich monoklin; $a:b:c = 0.9951:1:1.4299$; $\beta = 90°0'$. Da aber die Achsenschiefe sehr nahe an 90° ist, ebenso der Prismenwinkel, resultieren pseudotetragonale Gebilde. Meist Kombination vom m{110}, o{111}, p{112}, r{101}, q{011}, c{001}, a{100}, b{010} u. a. Alle Kristalle sind Vierlinge nach m. (001):(011) = *55°2'; (110):(1$\bar{1}$0) = 89°43'; (001):(112) = 45°23'; (001):(111) = 63°44 2/3; (001):(101) = *55°10'; (110):(011) = 54°41'; (110):(101) = 54°25'; (111):(011) = 39°28 1/2'; (111):(101) = 39°14 1/2'. Unvollkommen spaltbar nach a und b. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 93). — Das Achsenverhältnis ist 1:1.014. Retgers (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 436). — Nach Eakle (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 558) sind die Kristalle rhombisch. — $D._4^{12.5}$ 3.3372, $D._4^{21}$ 3.3085. Clarke (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **4**, 281; *J. B.* **1877**, 43). — Löst sich in 38.5 T. W. von 15°, in 6.9 T. kochendem. Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 555; *Berzel. J. B.* **19**, 238). Nach Meerburg (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 324) lösen sich bei 30° 4.20 g auf 100 g Lsg. — Die Kristalle, nicht ihre wss. Lsg., wirken auf das polarisierte Licht. Marbach (*J. B.* **1855**, 145). — Sie verlieren beim Erwärmen nicht an Gewicht, zersetzen sich bei 150° mit Zischen, unter Entw. von J, Wasserdampf und von

gleichen Voll. O und N nach: $NH_4JO_3 = 2H_2O + J + N + O$, Rammelsberg, verpuffen heftig auf glühenden Kohlen, Vauquelin, werden durch konz. HCl in W., Cl und die Verb. NH_4JCl_4, vgl. S. 402, zersetzt. Filhol.

	Kristalle		Rammelsberg	Marignac
$2NH_3$	34	8.81		
J_2O_5	334	86.53	85.99	85.66
H_2O	18	4.66		
$2NH_4JO_3$	386	100.00		

γ) $2NH_4JO_3,H_2O$. — Wird durch Sättigung einer sd. Jodsäurelösung mit NH_3 erhalten. — Durchsichtige weiße Kristalle, welche bei 106° noch nicht das W. verlieren und bei 150° unter Zers. in J, N, O und Wasser detonieren. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 145; *J. B.* **1890**, 452).

b) $(NH_4)H(JO_3)_2$(?). — Bildet sich, wenn man die Lsg. von NH_4JO_3 mit der berechneten Menge HJO_3 versetzt, worauf es sich in glänzenden durchsichtigen in W. w. l. Kristallen abscheidet. Ditte. — Nach Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, 305; *J. B.* **1889**, 363) ist die Verb. noch nicht sicher isoliert, da unter diesen Umständen besonders leicht das Ammoniumtrijodat entsteht. — Das Bijodat ist nach Meerburg (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 324) bei 30° nicht existenzfähig und konnte auch bei 70° (entgegen den Angaben von Ditte) nicht erhalten werden. Man erhält stets ein Gemisch von NH_4JO_3 und $(NH_4)H_2(JO_3)_3$.

c) $(NH_4)H_2(JO_3)_3$. — Entsteht bei Anwendung eines großen Überschusses von HJO_3 und NH_3 oder indem man NH_4JO_3 aus einer mit einer Mineralsäure versetzten Lsg. kristallisieren läßt. Ditte. Enthält die Lsg. von Anfang an NH_3 und HJO_3 in dem dem Trijodat entsprechendem Verhältnis, so scheiden sich beim Verdunsten der Lsg. die Kristalle in großen klaren Prismen in fast quantitativer Ausbeute aus. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 336). — Nach Riegler (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 433) setzt man zu einer sd. filtrierten Lsg. von 100 g HJO_3 in 200 ccm W. wss. NH_3, entsprechend 3 g NH_3, und läßt 24 Stunden stehen. — S. auch Abegg (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 456); Meerburg. — Triklinpinakoidal; a:b:c = 0.5693:1:?. α = 81°17; β = 115°8′; γ = 90°49′. Beobachtete Formen c{001}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, b{010}. (010):(110) = *65°3′; (110):(1$\bar{1}$0) = *55°3′; (0$\bar{1}$0):(001) = *80°45′; (001):(110) = *71°49; (001):(1$\bar{1}$0) = 63°41. Gossner. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1900**, 148). — Die Verb. wurde als Urmaß für die Jodometrie und Alkalimetrie vorgeschlagen. Riegler (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **24**, (1906) 528; *C.-B.* **1907** I, 503). Vgl. S. 312.

				Blomstrand
$(NH_4)_2O$	52	4.77	$4H_2O = 6.60$	
$2H_2O$	36	3.30	Summe d. $H_2O = 9.90$	10.11
J_6	762	69.91		69.36
O_{15}	240	22.02		21.84
$2[(NH_4)H_2(JO_3)_3]$	1090	100.00 + 1.83 $H_2O = 101.83$		101.31

C. *Ammoniumperjodate.* a) NH_4JO_4. α) *Wasserfrei.* — Kristallinischer Nd., welcher sich aus wss., zur Hälfte mit NH_3 neutralisierter Perjodsäure ausscheidet, durch Auflösen in viel h. W. und Verdunsten in weißen, seltener durchsichtigen Kristallen zu erhalten. Ditetragonal bipyramidal. a:c = 1:1.5211. Kombination von o{111} und d{101}. (111):(1$\bar{1}$1) = 79°46′; (111):(11$\bar{1}$) = 49°52′; (101):(011) = *72°26′; (101):(10$\bar{1}$) = 66°38½′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach O. Barker. Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 177). — Reagiert sauer. — Zers. sich beim Erhitzen unter Detonation in J, N, O, NH_3 und W. Löst sich schwer in Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* **134**, (1868) 379).

β) *Hydrate.* — K. Ihre (*Ber.* **3**, (1870) 316) erwähnt das Salz $NH_4JO_4,3H_2O$. — In Kristallen, aus Perjodsäure und NH_3 erhalten, fand Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 257; *Ann.* **83**, 153) 6.60 NH_3, 53.33% J, der Formel $NH_4JO_4,2H_2O$ entprechend (Ber. 6.94% NH_3, 25.58 J).

b) $(NH_4)_4J_2O_9,3H_2O$(?). — (Vgl. S. 370.) — Wird aus der Lsg. der Säure in viel überschüssigem NH_3 in farblosen Kristallen erhalten, welche bei 100° das W., zugleich auch etwas NH_3 verlieren und bei 170° wie a) verpuffen. — Trigonal rhomboedrisch; α = 78°38′ (a : c = 1 : 1.6118) vorherrschend r{100}; ferner c{111}, e{110}, d{11$\bar{1}$}, a{10$\bar{1}$}, t{321}, g{20$\bar{1}$}, h{10$\bar{3}$} (letzte drei selten). (111):(100) = *61°45′; (111):(110) = 42°56′; (111):(321) = 28°15; (100):(010) = 99°28′; (100):20$\bar{1}$) = 24°30′. Spaltbar nach c. Eakle (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 574). Groth (*Chem. Kryst.* II, (1908) 181).

	a)		Rammelsberg
NH_4	18	8.61	8.22
J	127	60.77	59.10
4O	64	30.62	
NH_4JO_4	209	100.00	

	b)		
$4NH_4$	72	13.74	13.43
2J	254	48.48	48.54
9O	144	27.48	
$3H_2O$	54	10.30	
$(NH_4)_4J_2O_9.3H_2O$	524	100.00	

JOD UND SCHWEFEL.

Schwefeljodide. 1. *Erhalten durch Zusammenschmelzen.* — S verbindet sich mit J beim Erhitzen, auch unter W., und zwar unter schwacher Wärmeentwicklung zu grauschwarzen metallischen Massen, von strahligem Bruch, dem rohen Spießglanz ähnlich, unter 60° schmelzbar. Gay-Lussac. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, lassen sie nach Gay-Lussac reines J, nach H. Rose (*Pogg.* **27**, (1833) 115) Schwefeljodid mit 11.24% Schwefel verdampfen. — A. entzieht ihnen in einigen Monaten das J vollständig. Inglis. — Unl. in Wasser. Gay-Lussac. — Durch Sublimation eines Gemisches von S und J erhält man keine bestimmte Verb. Lamers. — Schmilzt man 1 T. S und 4 T. J zusammen, ohne die Temp. erheblich über den Schmp. von 66° zu steigern, so erhält man eine geschmolzene Verb. mit 27.0 bis 31.3% S und 68.7% J, und eine feste Verb. mit 10.1 bis 11.4% S und 89.9% J. Bei langsamer Abkühlung der in höherer Temp. völlig geschmolzenen Masse sondert sie sich in einen spezifisch leichteren, jodärmeren und in einen spezifisch schwereren, jodreicheren Teil. Man erhält also durch Schmelzen keine bestimmte Verb. Sestini (*Répert. chim. appl.* **5**, 401; *J. B.* **1863**, 153). — Auch Mac Ivor (*Chem. N.* **30**, 179; *J. B.* **1874**, 211) gibt an, daß man beim Zusammenschmelzen von 2 Mol. J auf 1 Mol. S nur ein mechanisches Gemenge und keine chemische Verb. erhält. — Durch Hinzufügen von J zu S bei 115 bis 120° wurde „jodierter" Schwefel erhalten, d. h. eine Lsg. von J in S, die das J leicht an $Na_2S_2O_3$ abgibt. Schwefeljodid wird erhalten, wenn man S durch längeres Erhitzen auf 250° in die plastische Form überführt und dann bei 180 bis 200° J einträgt. Man gießt dann in W., bringt mit wss. $Na_2S_2O_3$ den „jodierten" S fort und erhält eine gelbrote Masse mit 2 bis 4% Jod. Prunier (*J. Pharm. Chim.* [6] **9**, 421; *J. B.* **1899**, 418). — Das nach Sestini hergestellte Prod. ist als eine Lsg. oder eine Art Legierung aufzufassen. Mac Ivor (*Chem. N.* **86**, 5; *C.-B.* **1902** II, 322). (Vgl. oben.) — S und J liefern beim Zusammenschmelzen weder bestimmte Verbb. noch feste Lsgg., wohl aber einen eutektischen Punkt. (0.543 S, 0.457 J, Schmp. 65.5°). Boulouch (*Compt. rend.* **136**, 1577; *C.-B.* **1903** II, 325). — Von reinem J ausgehend, fällt der Schmp. durch Zusatz von S bis auf 65.3° bei einem Gehalt von 34.22% S, steigt dann schwach wieder an bis 66.2° bei 50.00% S, sinkt dann wieder sehr wenig, um dann wieder bis zum Schmp. des S anzusteigen. Es scheidet sich nur eine Verb. aus, die die gleiche Anzahl Atome J und S enthält. Linebarger (*Am. Chem. J.* **17**, 33; *J. B.* **1895**, 520).

2. Wss. Jodwasserstoffsäure gibt mit Chlorschwefel HCl und einen Niederschlag von Schwefeljodid. Inglis.

3. S_3J_2(?). — Beim Einleiten von H_2S in verd. wss. $KJCl_4$, vgl. Bd. II, 1, S. 121, fällt ein zinnoberroter, Grosourdi (*J. Chim. méd.* **9**, (1833) 425), dunkel orangeroter Nd., Lamers, der sich zu einer schwarzen zähen Masse zusammenballt: $2JCl_3 + 3H_2S = 6HCl + S_3J_2$. — Man darf nicht zu lange H_2S einwirken lassen. Mac Ivor. Nach dem Trocknen über H_2SO_4, wobei wenig J sich verflüchtigt, fest, amorph, schwarzbraun, Lamers; rotbraunes Pulver. Mac Ivor. — Schmilzt etwas über 60°. Gef. 27.9% S, ber. 27.4%. — Wss. KJ entzieht das J teilweise. An der Luft verliert es Jod und wird heller; die letzten Spuren des J lassen sich nur durch längeres Erwärmen austreiben. Lamers (*J. prakt. Chem.* **84**, 349; *J. B.* **1861**, 137). — S_3J_2 liefert mit KOH Thiosulfat. Mac Ivor. — Durch Einw. von H_2S auf JCl_5 (?) oder auf eine Lsg. von J in KJ erhält man ein Schwefeljodid, welches nur Spuren von J enthält. Lamers.

4. S_2J_2 (?). — Durch freiwilliges Verdunsten der durch Zers. von Äthyljodid (oder der Jodverbindung eines anderen Alkyls) und S_2Cl_2 erhaltenen Fl. oder, besser, durch zwölfstündiges Digerieren von S_2Cl_2 mit einem kleinen Überschusse von C_2H_5J im zugeschmolzenen Rohr und Verdampfen des überschüssigen C_2H_5J und des entstandenen C_2H_5Cl erhält man schöne tafelförmige Kristalle von Schwefeljodid nach: $2C_2H_5J + S_2Cl_2 = 2C_2H_5Cl + S_2J_2$. GUTHRIE (*Chem. Soc. Quart. J.* **14**, 57; *J. B.* **1861**, 138). — Das von GUTHRIE dargestellte S_2J_2 entspricht seinen Eigenschaften nach mehr einer nichtmetallischen Legierung als einer bestimmten chemischen Verb. MC. LEOD (*Chem. N.* **66**, 111; *J. B.* **1892**, 550). — Nach LINEBARGER (vgl. oben), welcher das Verhalten wechselnder Mengen von J und S beim Schmelzen, in Lsg. und bei Doppelzersetzung untersuchte, existiert mit Sicherheit nur S_2J_2. Auch die B. der Verb. nach GUTHRIE wird bestätigt. Die Verb. dissoziiert leicht in Lösung. LINEBARGER. — Auch SCHLAGDENHAUFFEN hat die Angaben von GUTHRIE bestätigt. LINEBARGER. — Dagegen hält MAC IVOR das von GUTHRIE erhaltene Prod. nicht für eine Verb., da in A. und in KJ die Gesamtmenge des J abgegeben wird. Bei Behandlung mit KOH bleibt kristallinischer S zurück; die Lsg. in CS_2 gab bei fortgesetztem Eindampfen Kristalle von variablem (und zwar zunehmendem) Gehalt an S. — Nach MENKE (*Chem. N.* **39**, 19; *J. B.* **1879**, 206) dürfte S_2J_2 bei der Einw. von SO_2 auf die alkal. Jodide oder auf HJ entstehen nach: $8HJ + 2SO_2 = 4H_2O + J_6 + S_2J_2$ (?). Die gelbe Verb. ist wenig beständig und verschwindet bei Zusatz von W. (Vgl. S. 324.) — Trockener HJ und S reagieren selbst in der Kälte, schneller bei 100° und 500° nach: $2HJ + S_{n+1} = H_2S + J_2S_n$. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185, **16**, 442; *J. B.* **1878**, 110). — S_2 (fest) + J_2 (Gas) = S_2J_2 (fest) + 10800 cal.; S_2 (fest) + J_2 (fest) = S_2J_2 (fest) + 0 Kal. OGIER (*Compt. rend.* **92**, (1881) 922). — SPRING u. LECRENIER (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 867; *J. B.* **1886**, 333) haben die Einw. von K_2SO_3 auf verschiedene Schwefeljodide untersucht. In sämtlichen Fällen entsteht K_2SO_4 durch Oxydation. S_2J_2 enthält nach den Versuchsresultaten 90.12% freies J, S_3J_4 enthält 88.89%, SJ_2 89.97%. Die Affinität des Cl zum S ist 9.43 mal größer als die des J, die des Br 7.37 mal größer als die des Jods. SPRING u. LECRENIER. Vgl. auch A. BARTAL (*Chem. Ztg.* **31**, 346; *C.-B.* **1907** I, 1306).

5. SJ_6 (?). — Bildet sich immer bei langsamem Verdunsten einer Lsg. beliebiger Mischungen von J und S in CS_2 bei niedriger Temperatur. Bei Überschuß von J kristallisiert dieses zuerst und dann SJ_6; bei Überschuß von S kristallisiert zuerst SJ_6; dann scheidet sich eine braune Masse von jodhaltigem S aus. G. VOM RATH (*Pogg.* **110**, 116; *J. B.* **1860**, 94); LAMERS (*J. prakt. Chem.* **84**, 349; *J. B.* **1861**, 137). Bei schneller Verdunstung erhält man Gemische von wechselnder Zusammensetzung. LAMERS. — Rhombisch, isomorph mit Jod. — [Durch VOM RATH angegebene Messungen beziehen sich jedenfalls auf verunreinigtes Jod. STEINMETZ.] — Schwarz, vom Aussehen des Jods. Gef. 95.6 bis 96.3%, ber. für SJ_6 95.97% Jod. LAMERS. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich J und es bleibt bei den tafelförmigen Kristallen ein Skelett von S zurück, welches noch die Kanten und Ecken des ursprünglichen Kristalls zeigt. G. VOM RATH. LAMERS. — Konz. Lsg. von KJ oder A. entziehen den Kristallen das Jod. Wss. KOH entfärbt sie schon in der Kälte. LAMERS. Es ist zweifelhaft, ob die Kristalle eine chemische Verb. sind, oder nur ein Gemenge von J und Schwefel; doch ist das erstere wahrscheinlicher. G. VOM RATH. LAMERS (vgl. oben). Auch nach MC. LEOD ist SJ_6 keine Verb., sondern nur ein Gemenge von S und Jod. Auch LINEBARGER konnte die Angaben von LAMERS nicht bestätigen und bezweifelt die Existenz der Verbindung.

Die durch Sublimation von 1 Mol. SnS_2 (Musivgold) mit 2 Mol. Jod oder durch Lösen von trockenem gefällten SnS_2 in sd. Lsg. von J in CS_2 erhaltene kristallinische Verb. SnS_2J_4 betrachtet R. SCHNEIDER (*Ber. Berl. Akad.* **1860**, 224; *J. B.* **1860**, 186) als eine Verb. $SnSJ_2,SJ_2$.

Sämtliche Schwefeljodide sind wahrscheinlich nur Gemenge.

JOD, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

A. *Jod mit Schwefeldioxyd.* — Flüssiges SO_2 löst langsam etwa $^1/_{70}$ J (ungefähr 5 ccm lösen 0.1 g) zu einer braunroten Fl., die im Sonnenlicht sich nicht verändert und bei Abkühlung J auskristallisieren läßt. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 226). Dagegen vereinigen sich nach ODLING (*Handbuch*, deutsch von OPPENHEIM, *Erlangen* **1**, (1865) 169) J und wasserfreies SO_2 im Sonnenlichte langsam zu einer dem SO_2Cl_2 entsprechenden Verbindung.

B. *Jod mit Schwefeltrioxyd.* — SO_3 gibt mit Jod eine grünblaue Fl. BUSSY. Die Verb. ist bald braun, bald grün, bald blau; die grüne und blaue Farbe sind vorübergehend, die braune ist dauernd. FISCHER (*Pogg.* **16**, (1829) 121). — Die Verb. mit der kleinsten Menge SO_3 ist braun, mit mehr blau und mit noch mehr grün. WACH. — Schmilzt man eine gekrümmte Glasröhre zu, die in dem einen Schenkel 1 T. J, in dem andern 10 T. SO_3 enthält, und erwärmt letzteren, so bilden die zuerst übergehenden Dämpfe von SO_3 mit dem J eine zähe, braune Verb., welche durch Aufnahme des übrigen SO_3 in eine schön grüne Kristallmasse verwandelt wird. Diese schmilzt bei 37° zu einer öligen Flüssigkeit und erstarrt bei 12.5° zu Faserbüscheln. Sie siedet in der zugeschmolzenen Glasröhre bei 107.5°. — Enthält der eine Schenkel 1 T. J mit 1 T. Schwefel, der andere 20 T. SO_3, so färbt sich der Schwefel bei gewöhnlicher Temp. allmählich karmoisinrot. Erwärmt man dann den mit SO_3 gefüllten Schenkel, während sich der andere in der Kältemischung befindet, so bilden J und Schwefel unter kochender Bewegung eine dünne, rotbraune Fl., welche allmählich braun, dann braungrün wird und kristallisiert. WACH (*Schw.* **50**, (1827) 37). — Aus der Lsg. in heißer, verd. Schwefelsäure kristallisiert das J beim Erkalten in Nadeln. GMELIN.

a) $J(SO_3)_3$. — Trocken gepulvertes J wird von ganz reinem SO_3 unter gelinder Entw. von Wärme aufgenommen, unter B. einer dunkelgrünbraun gefärbten, dickflüssigen Substanz, die unter dem völlig farblos bleibenden überschüssigen SO_3 zu Boden sinkt. Durch Abgießen und gelindes Erwärmen erhält man die Verb. rein von der Zus. $J(SO_3)_3$; sie erstarrt kristallinisch und raucht stark an der Luft. — Ber. 34.59% J; gef. 34.57%, 34.18%, 34.36%, 34.53%, 34.86%. — R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, 224; *J. B.* **1882**, 229).

b) JSO_3. — Beim Erwärmen von $J(SO_3)_3$ im Wasserbade trennt sich ein Teil SO_3 ab, und es hinterbleibt ein dickflüssiger, zäher Körper von der Zus. JSO_3, welcher an der Luft raucht und sich mit W. unter Jodabscheidung zersetzt. — Ber. 38.67% SO_3; gef. 37.17%, 38.81%, 37.79%, 38.50%. — R. WEBER.

c) J_2SO_3. — J bildet mit den Dämpfen des SO_3 blättrige Kristalle, annähernd von der Zus. J_2SO_3. Es findet dabei auch eine teilweise Oxydation, vielleicht zu Unterjodsäure, statt, und es entweicht SO_2. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 109). — Erhitzt man $J(SO_3)_3$ oder JSO_3 bis nahe zum Sdp., so hinterbleibt J_2SO_3. Bei gewöhnlicher Temp. fest; zersetzt sich mit W. weniger energisch als die an SO_3 reicheren Verbb. — Ber. 23.96% SO_3; gef. 23.73%, 24.60%, 24.46%, 23.89%. — R. WEBER.

Enthält das SO_3 geringe Mengen Hydrat, so entsteht ein prachtvoll blaugefärbtes Prod. Bei größerem Gehalt an Hydrat geht die blaue Farbe über smaragdgrün in braun über. R. WEBER.

C. *Jodpentoxyd mit Schwefeltrioxyd.* a) $5J_2O_5,SO_3$ (?). — Läßt man völlig trockenes SO_2 bei 100° auf gepulvertes J_2O_5 einwirken, so beginnt erst nach längerer Zeit die Einw. unter Entw. von etwas Joddampf und B. des hellgelben, körnig kristallinischen Prod. a). (Näheres s. S. 347 bei J_2O_5.) KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **83**, 72; *J. B.* **1861**, 134). Nach DITTE existiert die Verb. nicht.

		KÄMMERER Mittel
$5J_2$	72.57	70.20
$5O_5$	22.86	23.29
SO_3	4.57	4.58
$5J_2O_5,SO_3$	100.00	98.07

b) $J_2O_5,3SO_3$. — Man bringt in den einen Schenkel eines Knierohrs sorgfältig getrocknetes J_2O_5 und überschüssiges SO_3, bewirkt durch Eintauchen in sd. W. die Vereinigung und trennt durch vorsichtiges Erwärmen das überschüssige SO_3, welches man im zweiten Schenkel auffängt. — Glänzende, gelbe Blättchen, die bis 60^0 beständig sind, bei höherer Temp. SO_3 abgeben. — Ber. 58.03% J_2O_5; gef. 58.23%, 58.36%. — R. Weber (*Ber.* **20**, (1887) 86).

JOD, SCHWEFEL UND WASSERSTOFF.

Jod und H_2S. — Trocknes J löst sich in H_2S mit gelbbrauner Farbe. Die kleinste Menge W. zersetzt die Verb. (?) in S und HJ (vgl. S. 305). Kemp.

JOD, SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. $SO_2(OH)J$. *Jodsulfonsäure* (?). — Die bei Einw. von SO_2 auf Jodamylum erhaltene, entfärbte Fl. wurde der Dest. unterworfen, oder es wurde zwecks Darst. der Verb. J in konz. wss., schweflige Säure bei Anwendung von kleinen Mengen J und Vermeidung von Wärme eingetragen. Es wurden einige Salze der Verb. (?) dargestellt. Zinno (*N. Repert.* **20**, 449: *C.-B.* **1871**, 579; *J. B.* **1871**, 215). (Vgl. S. 306 u. 392 bei J.) — Jodsulfonsäure wurde schon früher von Pelouze u. Frémy beschrieben. Vgl. Zinno. Die Verb. existiert nach Michaelis u. Köthe (*Ber.* **6**, (1873) 99) nicht.

B. *Jod und Schwefelsäure.* — J löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure schon in der Kälte mit brauner Farbe, in H_2SO_4 dagegen nur in geringer Menge. (Über die Einw. von H_2SO_4-haltigem SO_3 vgl. S. 390.) R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, 224; *J. B.* **1882**, 229).

C. *Jodwasserstoff und Schwefeltrioxyd* (?). — SO_3 absorbiert [wohl unter Zers. unter Jodabscheidung] reichlich HJ und zerfließt damit zur braunroten Flüssigkeit. Aimé (*J. Pharm.* **21**, 88; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 79).

D. $J_2O_3,SO_3,{}^1/_2H_2O$. — Bei Zusatz von überschüssigem J zu einer w. Lsg. von HJO_3 in H_2SO_4 schwärzt sich die Fl. und es scheiden sich gelbe Kristalle von der angegebenen Zus. aus. Chrétien (*Compt. rend.* **123**, (1896) 814).

E. JO_2,H_2SO_4. — Vgl. bezüglich der Darst. und der Eigenschaften dieser Verb. S. 346 bei J_2O_4 unter V).

F. *Jodsäure und Schwefelsäure.* a) $2HJO_3,3H_2SO_4$. — Nahe zum Sieden erhitzte, konz. H_2SO_4 löst etwa ${}^1/_5$ ihres Gewichtes an HJO_3 und setzt, wenn Erhitzung bis zur Zers. des HJO_3 vermieden wurde, beim Abkühlen ein weißes, perlglänzendes Pulver ab, welches man schnell auf einem porösen Ziegelstein unter eine möglichst kleine Glasglocke über konz. H_2SO_4 bringt. (Gef. im Mittel 45.51% H_2SO_4 und 12.83% Sauerstoffverlust beim Erhitzen; ber. 45.52% H_2SO_4 und 12.36% O.) An feuchter Luft oder in Berührung mit W. zersetzt sich die Verb. in HJO_3 und H_2SO_4. — Nach Abscheidung dieser Verb. bilden sich aus der H_2SO_4 noch weitere Kristalle, die immer weniger, zuletzt etwa die Hälfte H_2SO_4 enthalten. Millon.

b) $2HJO_3,3H_2SO_4,6H_2O$. — Aus einer Lsg. von HJO_3 in h. H_2SO_4 von der dem Hydrat $H_2SO_4,2H_2O$ entsprechenden Konzentration scheidet sich beim Abkühlen eine Verb. dieses Hydrats mit HJO_3 aus. — Gef. im Mittel 39.02% H_2SO_4 und 10.53% O beim Erhitzen; ber. 38.99% H_2SO_4 und 10.61% O. — Millon.

JOD, SCHWEFEL UND STICKSTOFF.

Thiotrithyazyljodid. S_4N_3J. — Wird eine Lsg. des Chlorids, N_3S_4Cl, mit einer eiskalten Lsg. von KJ versetzt, so erhält man einen ziegelroten

Nd. von N_3S_4J. Entsteht auch durch direkte Einw. von J auf das Chlorid. — Mikroskopische Kristallnadeln, welche mit dunkelrubinroter Farbe das Licht durchlassen und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Die Verb. erleidet gleiche Zers. wie das Chlorid und Bromid. (S. dort S. 207 u. 279.) MUTHMANN u. SEITTER (*Ber.* **30**, (1897) 627).

		MUTHMANN u. SEITTER.
S_4	43.09	43.33
N_3	14.14	14.28
J	42.76	41.75
S_4N_3J		

JOD, SCHWEFEL, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. $(NH_4)_2SO_3J_2$. *Ammoniumjodosulfat.* — (Vgl. S. 391, Jodsulfonsäure.) Wird durch Sättigen der wss. Jodsulfonsäure mit $(NH_4)_2CO_3$ in Form von sechsseitigen Säulen erhalten, welche am Lichte gelb und rot werden und sich sehr leicht in W. lösen. ZINNO (*N. Rep. Pharm.* **20**, 449; *C.-B.* **1871**, 579).

B. NH_4J,SO_2. — Entsteht durch Vereinigung von SO_2 und NH_4J ähnlich wie die entsprechende Kaliumverbindung KJ,SO_2. (Vgl. Bd. II, 1. S. 131.) PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, 1188; *C.-B.* **1900** I, 1198).

JOD UND SELEN.

A. Se_2J_2. *Selenmonojodid.* (?) — Bildet sich 1. beim Erhitzen, TROMMSDORFF (*N. Tr.* **12**, 2, 45), oder beim Zusammenreiben, R. SCHNEIDER, gleicher Mol. J und Se; 2. beim Mischen oder schneller beim Erhitzen von Se_2Br_2 und Äthyljodid. R. SCHNEIDER. — Körnig kristallinisch, halbmetallisch glänzend. Schmilzt bei 68 bis 70° unter Entw. von wenig Joddampf zu einer dunkelschwarzbraunen, beim Erkalten wieder erstarrenden Fl. — Leicht zersetzbar; verliert schon bei gewöhnlicher Temp. J und wird durch längeres Erhitzen auf 100°, sowie durch sämtliche Lösungsmittel des J vollständig zu J und Se zersetzt. — Mit W. zers. es sich nach: $2Se_2J_2 + 3H_2O = 4HJ + H_2SeO_3 + 3Se$, wobei die Fl. zugleich, infolge der Einw. des HJ auf die H_2SeO_3, sich bräunt. Das Se_2J_2 ist daher wahrscheinlich eine Verb., nicht ein Gemisch. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **129**, 627; *J. B.* **1866**, 135). S. auch GUYOT (*Compt. rend.* **72**, (1871) 685).

B. SeJ_4. *Selentetrajodid.* (?) — 1. Durch Zers. konz. wss. H_2SeO_3 mit HJ nach: $H_2SeO_3 + 4HJ = SeJ_4 + 3H_2O$. Man setzt zu konz. wss. H_2SeO_3 so lange unter Umschütteln HJ, als noch Fällung erfolgt, wäscht den rotbraunen, beim Schütteln zu einer körnigen schwarzen M. zusammenballenden Nd. mit wenig W., preßt aus und trocknet über H_2SO_4. — 2. Beim Mischen von 4 Mol. C_2H_5J und 1 Mol. $SeBr_4$ nach: $SeBr_4 + 4C_2H_5J = SeJ_4 + 4C_2H_5Br$. Es entsteht dabei zugleich in geringer Menge eine kakodylartig riechende Fl., wahrscheinlich Selenäthyl. — 3. Beim bloßen Zusammenreiben von 4 Mol. J und 1 Mol. Se. In diesem Falle entsteht vielleicht nur eine Mischung von J und Se_2J_2. — Dunkler blaugrau als Se_2J_2; schmilzt bei 75 bis 80° zur schwarzbraunen, in dünnen Schichten durchscheinenden Fl. — Verliert beim Erhitzen oder durch Lösungsmittel das Jod. W. zers. es ähnlich wie Se_2J_2, aber langsamer. R. SCHNEIDER. [Nach neueren Untersuchungen (vgl. Nachtrag) bildet Se mit J keine Verbb. DITZ.]

JOD, SELEN, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Selenige Säure und Jodwasserstoff. — Zwischen SeO_2 und HJ tritt Rk. ein, doch erfolgt selbst bei —10° sofort wieder Zers. unter B. von W., J und Selen. DITTE (*Compt. rend.* **83**, (1876) 56, 223).

JOD, SELEN, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. $2(NH_4)_2O,2SeO_3,J_2O_5,H_2O$. *Ammoniumselenatmonojodat.* — Aus Selensäure (8 Mol.), Jodsäure (1 Mol.) und NH_3 (7 Mol.) durch Verdunsten der

Lsg. über H_2SO_4. — Vierseitige, schräg abgeschnittene, luftbeständige Prismen. WEINLAND u. BARTTLINGCK (*Ber.* **36**, (1903) 1397).

B. $2(NH_4)_2O,2SeO_3,3J_2O_5,5H_2O$. *Ammoniumselenattrijodat.* — Aus Selensäure (7 Mol.), Jodsäure (1 Mol.) und NH_3 (1 Mol.) durch Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4. — Farblose, flächenreiche, bis ein cm große Kristalle. WEINLAND u. BARTTLINGCK.

	WEINLAND u. BARTTLINGCK A)			WEINLAND u. BARTTLINGCK B)
$(NH_4)_2O$	14.69	14.81	7.19	7.45
SeO_3	35.78	34.77	17.53	17.75
J_2O_5	46.99	46.72	69.07	69.10
H_2O	2.54		6.21	
$2(NH_4)_2O,2SeO_3,J_2O_5,H_2O$	100.00	$2(NH_4)_2O,2SeO_3,3J_2O_5,5H_2O$	100.00	

JOD UND FLUOR.

Jodpentafluorid. JFl_5.

a) *Bildung und Darstellung.* — Durch Einw. von J auf AgFl in Platingefäßen entsteht eine hochsiedende, farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche Hg oder rotglühendes Pt nicht angreift und sich mit W. energisch zersetzt. GORE (*Chem. N.* **24**, 291; *J. B.* **1871**, 224). S. auch MAC IVOR (*Chem. N.* **32**, (1875) 229).

Nach MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 563) verbindet sich Fl beim Überleiten über trockenes J mit diesem direkt unter Wärmeentwicklung zu JFl_5. In einer horizontalen Glasröhre befindet sich ein Platinschiffchen, welches das J enthält; das HFl-freie Fluor wird durch ein Platinrohr zugeleitet. Es muß für völlige Abhaltung von Feuchtigkeit und Ableitung der Reaktionswärme gesorgt sein. MOISSAN. — Bei der Einw. von Fluorgas auf J wird stets nur das Pentafluorid und nie ein höheres Fluorid erhalten. Flüssiges Fluor löst weder J, noch reagiert es damit. PRIDEAUX (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 19; *C.-B.* **1906** I, 1524). S. auch MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 240).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Flüssigkeit, die bei $+8^0$ zu einer kamferartigen Masse erstarrt; Sdp. 97^0 ohne Zers.; raucht an der Luft und übt auf die Atmungsorgane einen heftigen Reiz aus. MOISSAN.

c) *Chemisches Verhalten.* — Kann in Wasserstoff destilliert werden, ohne daß eine Rk. eintritt; ist sehr reaktionsfähig, wird durch die meisten Reagentien zers. und geht mit sehr vielen zusammengesetzten Verbb. doppelte Umsetzungen ein. MOISSAN. — Zwischen 400 und 500^0 zers. sich das dampfförmige JFl_5 langsam unter Abscheidung von J, wobei es sich entweder um einen vollständigen Zerfall oder um die B. eines neuen Fluorids handeln kann. MOISSAN. — W. wirkt ruhig unter Wärmeentwicklung ein nach: $5JFl_5 + 5H_2O = J_2O_5 + 10HFl$, MOISSAN, während nach MAC IVOR die Rk. eine heftige sein soll. — Cl und Br reagieren erst in der Wärme, O auch nicht bei 100^0. — S wird leicht unter B. von SFl_6 und Jodschwefel (?) angegriffen, wobei auch etwas freies J abgeschieden wird. — P reagiert unter Flammenerscheinung und B. von PFl_5 und Jod. Ähnlich verhalten sich As und Sb. — Kohlenstoff reagiert schon in der Kälte energisch unter B. von CFl_4 und etwas Jod. — Kristallisiertes Si wird in der Kälte nicht angegriffen; schwaches Erwärmen leitet die mit Heftigkeit verlaufende Rk. ein: es entstehen $SiFl_4$ und J. — Reines, trockenes B reagiert energisch unter Bildung von Borfluorid und Jod. — Wirft man ein Alkalimetall auf die fl. Verb., so kommt die Rk. durch B. einer Decke von Alkalijodid bald zum Stillstand. Erhitzt man aber bis zum Schmelzen des Metalls, so erfolgt

eine sehr heftige, sogar explosive Reaktion. Ag, Fe, Mg werden selbst bei 100° nicht angegriffen. — Kaliumhydrid, KH, reagiert energisch unter Entw. von violetten Dämpfen und HJ und B. von KFl und KJ. — Sämtliche siliciumhaltigen Verbb. werden energisch angegriffen: SiCo, SiFe, Si_2V, mit JFl_5 schwach erhitzt, verbrennen. Selbst sehr trockenes Glas wird langsam bei gewöhnlicher Temp. angegriffen. — CaC_2 reagiert nicht bei gewöhnlicher Temp., aber heftig bei schwachem Erwärmen. $CaCO_3$ und Calciumphosphat zeigen keine Reaktion. — Durch konz. H_2SO_4 erfolgt langsame Zers. unter Entw. von HFl. — HNO_3 mischt sich mit JFl_5. Dagegen reagiert HCl heftig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. — Die Lsgg. von KOH und NaOH zersetzen schnell unter B. der entsprechenden Fluoride und Jodate. — CS_2 wird durch die Verb. intensiv violett gefärbt, Terpentin wird sehr energisch zersetzt; in Benzol scheint sich die Verb. anfangs zu lösen, doch tritt bald heftige Rk. unter Blaufärbung der Flüssigkeit ein. Moissan.

		Moissan	
J	57.20	57.28	56.67
Fl_5	42.80	42.55	42.21
JFl_5	100.00	99.83	98.88

JOD, FLUOR, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

$(NH_4)JO_2Fl_2$. *Ammoniumdifluorjodat.* — Durch Einw. von Fluorwasserstoffsäure auf Ammoniumjodat unter Ersatz von 1 At. O durch 2Fl erhalten. — Farblose Kristalle; Kristallsystem: rhombisch holoedrisch; a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.4148. Kann entweder als Doppelsalz des Jodoxyfluorids, JO_2Fl, oder — besser — als Derivat der Jodsäure aufgefaßt werden. Verhält sich ähnlich wie das Kaliumsalz (s. Bd. II, 1, S. 124). Weinland u. Köppen (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 30; **22**, (1899) 256). — Analoge Verbb. wurden mit den Jodaten anderer Alkalimetalle erhalten. S. auch Weinland u. Lauenstein (*Ber.* **30**, (1887) 866).

		Weinland u. Köppen	
NH_4	8.41	8.4	8.3
J	59.03	59.3	58.9
O_2	14.89	15.1	
Fl_2	17.67	17.2	17.3
$(NH_4)JO_2Fl_2$	100.00		

JOD UND CHLOR.

Ältere Literatur:

Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* **91**, (1814) 5; *Gilb.* **49**, (1815) 8.
Wöhler. *Pogg.* **8**, (1826) 95.
Serullas. *Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 208; *J. Chim. méd.* **6**, (1830) 336; *Pogg.* **18**, 116; *N. Tr.* **21**, 2, 256; *Ann. Chim. Phys.* **45**, (1845) 59 u. 199; *J. Chim. méd.* **7**, 9 u. 93; *Pogg.* **21**, (1831) 164.
Soubeiran. *J. Pharm.* **23**, 49,
Kane. *Phil. Mag. J.* **10**, 430; Ausz. *J. prakt. Chem.* **11**, (1837) 250.
Bunsen. *Ann.* **84**, 1; *J. B.* **1852**, 352.
J. Trapp. *Bull. Acad. Pétersb.* **13**, 13; *J. prakt. Chem.* **63**, 108; *J. B.* **1854**, 310.
Schützenberger. *Z. Chem.* **5**, 1; *J. B.* **1862**, 78. — R. Weber. *Pogg.* **128**, 459; *J. B.* **1866**, 138.

Trocknes J absorbiert schnell Chlorgas unter bis zu 100° steigender Temperaturerhöhung und bildet bei Überschuß von J rotbraunes Jodmonochlorid, bei solchem an Cl Jodtrichlorid. — Auch bei —90° vereinigt sich Cl und Jod. Donny u. Mareska (*Compt. rend.* **20**, 817; *Ann.* **56**, (1845) 160).

A. JCl. *Jodmonochlorid, Einfach-Chlorjod.* a) *Bildung und Darstellung.* 1. *Durch Einw. von Chlorgas auf Jod.* — Man leitet über trockenes J nur so lange trockenes Chlor, bis es völlig flüssig geworden ist. BUNSEN. Man leitet Cl über in einer Retorte befindliches J, bis Kristalle von JCl_3 auftreten. Die rotbraune Fl. wird in Glasröhren abdestilliert, welche sogleich zugeschmolzen werden. W. BORNEMANN (*Ann.* **189**, 184; *J. B.* **1877**, 214).

2. *Aus Jod und Königswasser.* — Man kocht J mit konz. überschüssigem Königswasser, verdünnt mit W. und schüttelt mit Ae. aus. Beim Verdunsten des Ae. bleibt das JCl zurück. BUNSEN.

3. *Aus Jod und Kaliumchlorat.* — Man destilliert 1 T. J mit 4 T. $KClO_3$. BERZELIUS; SCHÜTZENBERGER. Die erste Einw. erfolgt nach: $2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$. Das gebildete Cl bildet mit dem überschüssigen Jod JCl und JCl_3. KCl, $KClO_4$ und J_2O_5 entstehen nur durch Überhitzung des Chlorats. THORPE u. PERY (*J. Chem. Soc.* **61**, 925; *J. B.* **1892**, 536). Vgl. auch S. 146, Chlorate, Chemisches Verhalten 4). S. auch SODINI (*Ber.* **9**, (1876) 1126). Vgl. ferner S. 349 bei HJO_3.

4. *Aus Jod und HOCl.* — Vgl. S. 123, HOCl, Chemisches Verhalten 6).

5. *Bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Jod.* — Vgl. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1749). Vgl. auch S. 199 bei SO_2Cl_2.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Rotbraunes Öl, GAY-LUSSAC, welches, falls es überschüssiges Jod enthält, lange fl. bleibt, im reinen Zustande in der Kälte kristallinisch erstarrt. Durch Dest. und Auffangen des zwischen 100° und 102° übergehenden Anteils wird es, auch bei Ggw. von überschüssigem J im Rohprodukt, in Kristallen erhalten. SCHÜTZENBERGER. — J. TRAPP hielt zur Darst. der Kristalle, welche er als eine besondere Modifikation ansah, Einleiten von Cl in stark erhitztes J für notwendig. — Die Kristallisation des JCl wird durch JCl_3 begünstigt, durch J beeinträchtigt. BRENKEN (*Ber.* 8, (1875) 487, 489). BORNEMANN. S. auch HANNAY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 815; *J. B.* **1873**, 216).

Hyazinthrote, durchsichtige, oft mehr als zollange Säulen und Tafeln, welche bei 25°, TRAPP, bei 30°, SCHÜTZENBERGER, bei 24.7°, HANNAY, schmelzen und bei 25° wieder fest werden. Bleibt im zugeschmolzenen Rohr auch in der Kälte fl., aber erstarrt dann unter Wärmeentwicklung sogleich beim Öffnen. SCHÜTZENBERGER. — Erstarrt erst nach einiger Zeit, selbst wenn man es bis auf −6° abkühlt. HANNAY. — Sdp. 100.5° bis 101.5°, HANNAY; 101.3°, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141, 327; *J. B.* **1880**, 19); 101°. ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 343; *J. B.* **1899**, 47). — $D._{16}^{16}$ der geschmolzenen Verb. im Mittel 3.2856, $D._{34}^{34}$ 3.2402. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **25**, 97; *J. B.* **1893**, 308); $D.^{0}$ 3.18223, $D.^{101.3}$ 2.88196, THORPE; $D.^{16}$ 3.222, HANNAY. — Dampfdichte bei 120° : 80.29, bei 512° : 83.2 (ber. 81.2). HANNAY. — Volum beim Sdp. (bei 0° = 1) : 1.10419, spez. Volumen beim Sdp.: 56.18. THORPE. — Der Dampf von JCl bei 40° gibt schon bei einer Dicke von 30 cm ein Absorptionsspektrum von etwa 20 feinen Linien von nahezu gleicher Stärke, deren Abstand vom äußersten Rot, wo sie beginnen, bis etwa jenseits D, wo sie endigen, ein wenig abnimmt; ziemlich starke Linien erscheinen noch im Gelb. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 465). — S. auch ROSCOE u. THORPE (*Phil. Trans.* **167** I, (1876) 207; *Proc. Roy. Soc.* **25**, 4; *J. B.* **1876**, 146) über den Vergleich der Absorptionsspektren von Bromdampf und JCl-Dampf, deren Farbe und Mol.-Gew. fast identisch sind. — *Spez. Wärme* bei konstantem Volumen (Luft : 0.1684) von JCl : 0.218. STRECKER (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 85). — *Bildungswärme:* J (fest) + Cl (Gas) = JCl (fest) + 6700 cal.; J (Gas) + Cl (Gas) = JCl (fest) + 12100 cal. bei 0°. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 841; **91**, 195). — Bildungswärme von fl. JCl aus festem J und gasförmigem Cl: 11650 cal. THOMSEN (*Ber.* **15**, (1882) 3021). — Entsprechend der Verbindungswärme wird JCl durch eine kleine, elektromotorische Kraft in wss. Lsg.

zerlegt; die elektromotorische Kraft von Zellen mit JCl-Lsg. ist von derselben Größenordnung. J. BROWN (*Phil. Mag.* [5] **31**, 449; *J. B.* **1891**, 290). — Elektrische Leitfähigkeit von JCl in Lsgg. von fl. SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 385). — Kryoskopisches Verhalten von JCl in Lsg. mit Phosphoroxychlorid s. ODDO u. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33** II, 427; *C.-B.* **1904** I, 918). — Die Sdpp. der Lsgg. von JCl in CCl_4 liegen tiefer als die des reinen Lösungsmittels (78.5), indem JCl unter B. von JCl_3 und J dissoziiert und die durch das entstehende JCl_3 hervorgerufene Sdp.-Erniedrigung die durch das abgespaltene J bewirkte Sdp.-Erhöhung überwiegt. (Vgl. JCl_3.) ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 343; *J. B.* **1899**, 47). — Mol.-Gew.-Bestimmungen nach RAOULT in Eisessig ergaben, daß dem Monochlorid die Formel JCl zukommt, und daß es auch im fl. Zustande wenig dissoziiert ist. STORTENBECKER (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 183).

c) *α- und β-Jodmonochlorid.* — Nach W. STORTENBECKER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 7, 152; *J. B.* **1888**, 466) existieren zwei Modifikationen des JCl, eine α- und eine β-Verbindung (vgl. oben TRAPP.) — Das *α-Jodmonochlorid*, α-JCl, erhält man immer durch eine plötzliche Abkühlung des fl. Destillats in langen, rubinroten Nadeln; Schmp. 27.2°, STORTENBECKER, 27.165°. ODDO. — Beim Impfen des geschmolzenen α-JCl mit einem Kristall von β-JCl kristallisiert ersteres in langen Prismen. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **25**, 97; *J. B.* **1893**, 308). — Die spez. Wärme des fl. JCl ist 0.158, für α-JCl 0.083. STORTENBECKER (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 183). — Die molekulare Schmelzwärme von α-JCl ist —2658 cal. STORTENBECKER.

Das *β-Jodmonochlorid*, β-JCl, ist die labile Modifikation. Man erhält dieselbe, wenn die B. der Kristalle zwischen +5 und —10° erfolgt, in braunroten Lamellen. Die frisch destillierte Verb. wird in einer Kältemischung abgekühlt. Beim Erstarren steigt die Temp. von —5° bis auf 13° bis 14°; dies ist das beste Zeichen, daß die β-Modifikation entstanden ist. Schmp. 13.9°, STORTENBECKER; 13.92° ODDO (*Acad. dei Linc.* [5] **10** II, 54; *C.-B.* **1901** II, 616). — Das β-JCl findet sich im labilen Gleichgewichtszustand und hält sich nur einige Tage; niedere, wie hohe Temp. sind seiner Existenz hinderlich, am günstigsten wirkt eine Temp. zwischen —10° und 0°. STORTENBECKER. — Durch Erhitzen von α-JCl im Kölbchen mit ausgezogenem Halse bis zur Entfernung des JCl_3 wurde immer das β-JCl erhalten, welches auch nach dem Schmelzen und Wiedererkalten und im zugeschmolzenen Gefäße länger als ein Jahr beständig blieb. Beim Abkühlen auf —15° bis —20° geht es jedoch in α-JCl über, infolge vorheriger B. von JCl_3. β-JCl bildet sechsseitige Täfelchen. TANATAR. — Die spez. Wärme von β-JCl ist 0.102, die molekulare Schmelzwärme ist —2267 cal. STORTENBECKER. — Beim Übergang der β- in die α-Verb. beträgt die beobachtete Wärmetönung im Mittel +2.319 cal., beim Kristallisieren der α-Verbindung aus der geschmolzenen α-Verbindung im Mittel ebenfalls +2.319 cal., aus der geschmolzenen β-Verbindung +2.322 cal. Im geschmolzenen Zustande existiert also nur eine Modifikation. Die Wärmekapazität des geschmolzenen JCl beträgt im Mittel 0.1543. TANATAR. — Auch nach K. SCHAUM (*Habilitationsschrift, Marburg* **1897**; *J. B.* **1897**, 118) sind die Schmelzen der beiden Formen von JCl identisch. — Bezüglich der fl. Verbb. zwischen J und Cl hat die Untersuchung ergeben, daß diese innerhalb der beiden Grenzen fl. Cl und geschmolzenes J in jedem Verhältnis möglich sind. Für jede fl. Verb. gibt es eine Temp., unterhalb welcher sie nicht mehr bestehen kann, sondern unter Abscheidung von Jodkristallen oder den Verbb. α-JCl, β-JCl und JCl_3 ihre Zus. ändert. STORTENBECKER. — Das Mol.-Gew. von α-JCl in $POCl_3$ entspricht der Formel JCl, das von β-JCl konnte bisher nicht ermittelt werden, entspricht aber wahrscheinlich auch JCl. ODDO.

d) *Chemisches Verhalten von JCl.* 1. *Beim Erhitzen.* — JCl läßt nach KANE beim Erwärmen JCl_3 verdunsten, während J zurückbleibt. Die

Beobachtung von KANE wird von BORNEMANN bestätigt; nach SCHÜTZENBERGER ist es unverändert destillierbar.

2. *Gegen Wasser.* — Sinkt in W. als Öl zu Boden, scheidet J ab und bildet HJO_3 und Chlorwasserstoffsäure. TRAPP; SCHÜTZENBERGER. Dabei nimmt das W. eine durch Ae. ausziehbare Verb. auf, aus welcher KOH Jod abscheidet. SCHÜTZENBERGER. Das fl. Chlorjod von GAY-LUSSAC zerfließt an der Luft und löst sich leicht in W., welcher Lsg. Ae. nach DUMAS unverändertes JCl entzieht. Auch aus BUNSENS Darstellungsmethode scheint sich zu ergeben, daß sich JCl unverändert in W. lösen kann. — Die in Ae. l. gelbe Verb. ist JCl,HCl. Jedes System von Jod—Chlor kann als ein Gemenge von JCl_5 und JCl betrachtet werden. JCl_5 zersetzt sich durch W. in HJO_3 und HCl. Ist genügend HCl vorhanden, so bildet sich die in W. beständige Verb. JCl,HCl. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **84**, (1877) 389). — Nach HANNAY erfolgt die Rk.: $5JCl + 3H_2O = HJO_3 + 5HCl + 2J_2$.

3. *Gegen verdünnte HCl.* — JCl ist in verd. HCl ohne Jodausscheidung l.; selbst das durch Zers. von JCl durch W. ausgeschiedene J wird auf Zusatz von HCl wieder in Lsg. gebracht. BORNEMANN. Vgl. SCHÜTZENBERGER unter 2)).

4. *Gegen H_2S und SO_2.* — Schwefelwasserstoffwasser und wss. SO_2 schwärzen JCl durch Abscheidung von Jod, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* **10**, 119), welches bei Anwendung von SO_2 durch mehr SO_2 verschwindet. HENRY.

5. *Gegen NH_3.* — JCl bildet mit wss. Ammoniak NH_4Cl und Jodstickstoffammoniak. MITSCHERLICH; BUNSEN.

6. *Gegen wss. Alkalilaugen; gegen Alkalikarbonate; gegen Erdalkalilaugen.* — Wss. Alkalilaugen erzeugen Alkalichlorid, Alkalijodat und freies J, welches sich in der überschüssigen Alkalilauge zu Jodid und Jodat löst: $6KOH + 5JCl = 5KCl + KJO_3 + 4J + 3H_2O$. GAY-LUSSAC. S. auch GRÜNEBERG (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 172), welcher $KClO_3$ und J erhielt. — Die von GAY-LUSSAC beobachtete Rk. gibt auch HANNAY an, ebenso ROBERTS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **48**, 151; *J. B.* **1894**, 397). Vgl. S. 349 bei HJO_3. — Die Rk. zwischen JCl und Alkalilaugen erfolgt zunächst nach: $JCl + 2MOH = MOJ + H_2O + MCl$. Mit K_2CO_3, Na_2CO_3, Kalk-, Barytwasser ist die gesamte Jodmenge für kurze Zeit in Form von Hypojodit vorhanden. (Vgl. S. 342 bei HOJ.) ORTON u. BLACKMANN (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 103; *C.-B.* **1900**, 1309).

7. *Gegen Sauerstoffverbindungen des Chlors.* — JCl zersetzt unter Entw. von Cl die Sauerstoffsäuren des Cl und deren Salze, namentlich die HOCl und Hypochlorite sehr lebhaft, $HClO_3$ und Chlorate schnell in der Wärme. Dabei werden HJO_3 und Jodate gebildet. L. HENRY (*Ber.* **3**, (1870) 892).

8. *Gegen PbO_2, CuO oder HgO.* — Die konz. Lsg. von JCl bildet mit PbO_2, CuO oder HgO Metallchlorid und -jodid unter Ausscheidung von etwas J und Entw. von viel Sauerstoffgas. KANE.

9. *Gegen $HgCl_2$ und $SnCl_2$.* — Aus der konz. Lsg. von JCl fällt wss. $HgCl_2$ Mercurijodid, während JCl_3 gelöst bleibt; wenig $SnCl_2$ fällt J, welches durch mehr $SnCl_2$ in glänzende, gelbe Nadeln von SnJ_2 verwandelt wird. KANE.

10. *Bei der Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse des geschmolzenen JCl geht das Cl zum positiven, das J zum negativen Pol, wonach also J die positiv geladenen Ionen bildet. FARADAY.

11. *Gegen organische Substanzen.* — JCl entfärbt Indigolösung, GAY-LUSSAC, und Lackmus; bläut Stärkemehl nicht. A. VOGEL. — Die bei Prüfung von KJ mit verd. H_2SO_4 und Stärkelösung beobachtete Violettfärbung ist auf eine Verb. von JCl (bzw. JBr) mit Stärke zurückzuführen und läßt auf einen Gehalt des KJ an Chlorat oder Bromat schließen. BECKURTS u. FREYTAG (*Pharm. C.-H.* **27**, 236; *C.-B.* **1886**, 454).

Einfach-Chlorjod löst sich in A. mit sattgelber Farbe. — Es bildet mit Äthylengas Jod und Dichloräthylen, GEUTHER (*Ann.* **123**, (1862) 123; mit Äthyljodid C_2H_5J und

Jod, GEUTHER, mit Dijodäthylen Chlorjodäthylen, SIMPSON (*Ann.* **125**, 101; **127**, (1863) 372), nach GEUTHER Dichloräthylen und Jod. Es bildet, zu 1 Mol. auf Natriumacetat einwirkend, Jodessigsäure; falls es im Überschuß einwirkt, zersetzt es das Acetat unter B. von CH_3Cl und Ausscheidung von Jod. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **52**, (1861) 135). Auf der sich stetig wiederholenden B. und Zers. von JCl beruht die leichter erfolgende Wrkg. des Cl auf organische Verbb., z. B. auf Essigsäure, bei Ggw. von Jod. — Das wss. JCl fällt die chlorwasserstoffsauren Salze einiger organischen Alkaloide. TILDEN (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 145; *J. B.* **1866**, 416).

e) *Physiologische Wirkung.* — Riecht stehend nach Cl und Jod. GAY-LUSSAC. Reizt die Augen heftig, KANE; schmeckt schwach sauer, stark zusammenziehend und beißend. BERZELIUS. Färbt die Haut dunkelgelb und erregt Schmerzen. KANE.

f) *Anwendung.* — Eine JCl-Lsg. in Eisessig empfiehlt WIJS (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 291) zur Jodzahlbestimmung in Fetten. Zur Darst. der Lsg. werden 13 g J in 1 Liter Eisessig gelöst und dann so lange Cl eingeleitet, bis sich der Titer der Lsg. verdoppelt hat. Die Lsg. wird auch erhalten, indem man JCl_3 und J in Eisessig löst. S. auch v. HÜBL (*Dingl.* **253**, (1884) 281); WALLER (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1786); J. EPHRAIM (*Z. angew. Chem.* **8**, (1895) 254).

	Berechnet von RITTER u. KRAUT		BUNSEN (u. COHN) Flüssig	TRAPP Flüssig	TRAPP Kristallisiert	SCHÜTZENBERGER Kristallisiert
J	127	78.15	77.85	78.18	76.47	78.52
Cl	35.5	21.85	22.15	21.82	23.53	21.48
JCl	162.5	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

B. JCl_3. *Jodtrichlorid. Dreifach-Chlorjod.* a) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus Jod und überschüssigem Chlor.* — Aus J und überschüssigem Cl, welches man mehrere Stunden über das gelinde erwärmte J leitet. — Reines J (oder JCl) wird im einem nicht zu lebhaften Strome stets überschüssigen Chlors bei gelinder Wärme verflüchtigt. JCl_3 setzt sich als zitronengelbes, kristallinisches Sublimat in den kälteren Teilen des Apparats ab. BRENKEN (*Ber.* 8, (1875) 487). S. auch CHRISTOMANOS (*Ber.* **10**, (1877) 434); BORNEMANN (*Ann.* **189**, (1877) 184); STORTENBECKER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, 152; *J. B.* **1888**, 466). — J wird von überschüssigem flüssigem Cl in gelbes JCl_3 (unl. oder schwer l. in fl. Cl) verwandelt. V. TOMAS u. P. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906** II, 848).

2. *Aus HJ- und Chlorgas.* — Man läßt in trockenes Chlorgas trockenes HJ-Gas eintreten; es bildet sich bei der Berührung ein weißer Rauch (HCl), in welchem sich unzählige goldgelbe Flimmerchen strahlenartig gegen die Wände des Gefäßes hinbewegen. Diese Erscheinung wird besonders schön, wenn bei überschüssigem HJ der Rauch sich rötlich-violett färbt. Ist der Gasstrom kräftig und luftfrei, so entzündet sich der HJ im Cl-Gas und brennt mit dunkelroter Flamme. CHRISTOMANOS (*Ber.* **10**, (1877) 436).

3. *Aus HJO_3 und HCl.* — Durch Zers. von HJO_3 mit HCl, und zwar sowohl beim Eintragen von gepulverter HJO_3 in trockenes HCl-Gas, wobei unter Wärmeentwicklung und Aufkochen geschmolzenes JCl_3 in langen Nadeln kristallisiert, SERULLAS, DITTE (*Ann.* **156**, (1870) 335), als auch unter Entw. von Chlorgas beim Vermischen von Kristallen von HJO_3 mit konz. wss. Chlorwasserstoffsäure. SOUBEIRAN. Verdünnte HCl mit HJO_3 gemischt, wird sogleich gelb und gibt auf Zusatz von konz. H_2SO_4 eine Ausscheidung von JCl_3, SERULLAS, während sich Chlorgas entwickelt. SOUBEIRAN.

4. *Durch Erhitzen von Jodmonochlorid* vgl. S. 396.

5. *Aus JCl und $HgCl_2$.* — Fällt man wss. JCl durch $HgCl_2$ und destilliert die vom HgJ_2 abgegossene Fl., so geht JCl_3 mit dem W. über. KANE.

6. *Aus Jodiden und flüssigem Chlor.* — Gewisse Jodide, z. B. PbJ_2, bilden mit fl. Chlor JCl_3 und das betreffende Metallchlorid. THOMAS u. DUPUIS.

7. *Aus Chlor und $AgJO_3$.* — Bei der Einw. von Cl auf $AgJO_3$ bei höherer Temp. schmilzt das Jodat zu einer roten Fl. und der Apparat füllt sich bald mit einer dunkelgelben Masse von Jodtrichlorid. KRUTWIG (*Ber.* **14**, (1881) 304).

8. *Sonstige Bildungsweisen.* — Jodpentabromid bildet mit Phosphortrichlorid JCl_3 und Phosphorpentabromid. GLADSTONE. — JCl_3 entsteht bei der Einw. von PCl_5 auf J_2O_5. BRENKEN. — Über die B. von JCl_3 bei der Einw. von J auf SO_2Cl_2 s. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1749). (Vgl. S. 199, SO_2Cl_2.) — JCl_3 entsteht auch bei der Einw. von Chlorgas auf CH_3J-haltiges Methan. Leitet man die mit trockener Luft leichter flüchtigen, einwertigen Alkyljodide in trockenes Cl enthaltende Gefäße, so scheiden sich momentan ganze Kristallaggregate von JCl_3 ab. Im weiteren Verlauf der Einw. erscheinen auch prachtvoll orangerote Kristalle von Jodmonochlorid. L. v. JLOSVAY (*Ung. Naturwissensch. Verein, Sitzung v.* 28. 5. 1907; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 609).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Pomeranzengelbe, lange Nadeln, SERULLAS, welche sich beim Aufbewahren in große, durchsichtige, rhombische Tafeln umwandeln. J. TRAPP. Nach LENSSEN u. LÖWENTHAL farblos; citronengelb, BRENKEN; citronengelb mit einem Stich ins Orangegelbe. CHRISTOMANOS. — D. 3.1107. Die Zahl ist nicht genau. CHRISTOMANOS. Über eine Methode zur Bestimmung der D. von JCl_3 s. CHRISTOMANOS (*Ber.* **10**, (1877) 782). — Schmp. bei 25°, TRAPP, zwischen 20° und 25° unter Einw. von Chlorgas, welches es beim Erkalten wieder aufnimmt. SERULLAS. Schmp. in Luft oder einem anderen indifferenten Gas bei 25°. Dabei schmilzt aber das durch Zers. gebildete JCl. In einer Atmosphäre von Cl schmilzt es nicht, sondern dissoziiert unter dem Drucke von 1 Atm. bei 67° zu JCl und Cl_2, die sich bei 60° wieder zu JCl_3 vereinigen. BRENKEN. Es schmilzt unter gewöhnlichem Druck bei 33° und hat sich bei 47.5° vollständig verflüchtigt. CHRISTOMANOS. Dem widerspricht L. MEYER (*Ber.* **10**, (1877) 648) auf Grund der auf seine Veranlassung erfolgten Untersuchung von BRENKEN (s. u.). Darauf Erwiderung von CHRISTOMANOS (*Ber.* **10**, (1877) 1007). — Im verschlossenen Gefäße Schmp. 101°, die Spannung der Atmosphäre erreicht es bei 64°; das nach dem Schmelzen erstarrte JCl_3 bildet rotbraune Kristalle, im oberen Teile der Röhre sind feine gelbe Kristalle. Diese vergrößern sich bei langsamer Sublimation, so daß die Frage auftaucht, ob nicht auch das Trichlorid in zwei Modifikationen existiert. STORTENBECKER. Nach CHRISTOMANOS ist JCl_3 außerordentlich zersetzlich und läßt sich nur in einer Atmosphäre von trockenem Cl unverändert aufbewahren. In der Luft oder trockenem O ist es selbst bei 0° flüchtig, weniger in einer Atmosphäre von CO oder CO_2. S. auch TSCHIRCH u. TAFEL (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **30**, 229; *J. B.* **1892**, 537).

Bildungswärme nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 841; **91**, 195): J (fest) + Cl_3 (Gas) = JCl_3 (fest) .... + 16300 cal.; J (Gas) + Cl_3 (Gas) = JCl_3 (fest) .... + 21700 cal.; JCl (fest) + Cl_2 (fest) = JCl_3 (fest) .... + 9500 cal. Nach THOMSEN (*Ber.* **15**, (1882) 3021) (JCl,Cl_2): 15660 cal.; (J,Cl_3): 21490 cal. — Nach der Bestimmung des Mol.-Gew. nach RAOULT in Eisessig scheint JCl_3 vollständig in $J_2 + 3Cl_2$ oder $JCl + Cl_2$ zerfallen zu sein. STORTENBECKER (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 183). — Der Sdp. der Lsg. von JCl_3 in CCl_4 liegt tiefer als der des reinen CCl_4. Diese Erniedrigung wird dadurch bedingt, daß JCl_3 schon zwischen 70° und 75° aus der Lsg. heraussublimiert. ODDO u. SERRA (*Gaz. chim. ital.* **29** II, 343; *J. B.* **1899**, 47). — Bei der Bestimmung des Mol.-Gew. in $POCl_3$ erweist sich JCl_3 als dissoziiert. Aus den dabei beobachteten Werten leitet ODDO (*Gazz. chim. ital.* **31** II, 151; *C.-B.* **1901** II, 905) ab, daß diese Dissoziation eine

ionische sei und in Chlorjodion, Cl_2J (+) und Cl (—) stattfinde. — Die molekulare Leitfähigkeit von JCl_3 in fl. SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2 steigt mit der Verdünnung. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 385).

c) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beim Erhitzen.* — DD.-Bestimmungen ergaben das Resultat, daß der Dampf des JCl_3 schon bei 77° unter dem Drucke einer Atmosphäre auch bei Überschuß von Cl vollständig in JCl und Cl_2 zerfällt. MELIKOFF (*Ber.* 8, (1875) 490). — Nach CHRISTOMANOS zersetzt sich JCl_3 bei 100° in Cl_2 und JCl. Über die Dissoziation des JCl_3 s. auch BRENKEN (*Ber.* 8, (1875) 489) und oben unter b).

2. *Gegen Wasserstoff.* — Erhitzter H reagiert mit JCl_3 energisch unter B. von Joddampf, HJ und HCl. Bei gelinder Wärme entstehen HCl und Jodmonochlorid. CHRISTOMANOS.

3. *Gegen Wasser.* — Das JCl_3 löst sich schwieriger als das JCl in W.; die Lsg. ist sattgelb, stark sauer und riecht sehr schwach. Diese Lsg. enthält, wie es scheint, um so mehr unverändertes JCl_3, je konzentrierter sie ist, und andererseits einen um so größeren Teil zu HCl, HJO_3 und JCl zersetzt, je mehr W. zugegen ist, nach: $4JCl_3 + 5H_2O = 10HCl + J_2O_5 + 2JCl$. Eine Lsg., welche in ihren Eigenschaften dem wss. JCl_3 gleicht, erhält man, wenn man durch 1 T. J, welches in 4 T. W. verteilt und k. gehalten wird, Chlorgas bis zur Sättigung leitet und hierauf das überschüssige Cl durch einen Luftstrom entfernt. Die möglichst mit Cl gesättigte Lsg. ist lebhaft gelb und enthält auf 1 Mol. J etwas über 3 Mol. Cl, weil das W. etwas HCl und HJO_3 gebildet hat. SOUBEIRAN. SERULLAS. Durch w. W. erfolgt sogleich Zers. in Cl und braunes Jodmonochlorid. CHRISTOMANOS. — Befeuchtet man JCl_3 mit sehr wenig W. oder mit einer wss. Lsg. von JCl_3, so scheidet sich etwas HJO_3 ab, deren Menge bei Zusatz von A. sehr zunimmt. Vgl. S. 306 bei J. — Schüttelt man die tief braun gefärbte wss. Lsg. mit viel Ae., so nimmt dieser JCl und JCl_3 auf, obgleich letzteres, falls es allein vorhanden, der wss. Lsg. nicht durch Ae. entzogen wird. SERULLAS. — Die konz. wss. Lsg. ist nicht durch alkoh. Chininsulfat fällbar, aus der verdünnten scheidet sich Chininjodat ab. SERULLAS.

4. *Gegen konz. H_2SO_4.* — Aus der wss., selbst aus der verdünnten Lsg. fällt konz. H_2SO_4, welche man unter Abkühlung allmählich zufügt, JCl_3 als weiße käsige Masse, welche darauf pomeranzengelb und dichter wird. Sie löst sich beim Erwärmen des Gemisches, scheidet sich beim Erkalten wieder ab; beim Destillieren des Gemisches geht JCl_3 über. SERULLAS. — Das aus der wss. Lsg. durch H_2SO_4 abgeschiedene Pulver scheidet J auf Zusatz von HNO_3 ab und entwickelt Cl. Konz. H_2SO_4 löst das trockene JCl_3 mit gelber Farbe. CHRISTOMANOS.

5. *Gegen Phosphor.* — P wirkt auf JCl_3 heftig ein, setzt J in Freiheit und bildet eine in der Hitze in PCl_3 und J zerfallende Verbindung. GLADSTONE. — Nach CHRISTOMANOS entzündet sich P sowohl mit JCl als auch mit JCl_3.

6. *Gegen Alkalilaugen und Alkalikarbonat.* — Die wss. Lsg. von JCl_3 liefert beim Neutralisieren mit Alkalilauge Chloride, Jodat und einen Nd. von J, welcher sich in überschüssiger Alkalilauge zu Jodid und Jodat löst: $5JCl_3 + 18KOH = 15KCl + 3KJO_3 + 2J + 9H_2O$. GAY-LUSSAC. LIEBIG. — Nach CHRISTOMANOS löst KOH das JCl_3 unter B. von Chlorid, Jodid, Chlorat und Jodat. — Die braune wss. Lsg. wird durch überschüssiges Na_2CO_3 hellgelb und zeigt dann die Rkk. der unterjodigen Säure. LENSSEN u. LÖWENTHAL. — Alkoh. JCl_3 fällt aus alkoh. Kalilauge ein Gemenge von KCl und KJO_3, während KJ und Jodoform gelöst bleiben. SERULLAS.

7. *Gegen Ammoniak.* — Mit überschüssigem NH_3 erzeugt es schwarzen Jodstickstoff, NH_4Cl und Ammoniumjodid. CHRISTOMANOS.

8. *Gegen Sauerstoffverbindungen des Chlors und Jods.* — Es verhält sich wie JCl gegen die Sauerstoffsäuren des Chlors und ihre Salze. HENRY.

— Gasförmiges oder in CCl_4 gelöstes Cl_2O reagiert mit JCl_3 nach: $2JCl_3 + 5Cl_2O = J_2O_5 + 8Cl_2$. BASSET u. FIELDING (*Chem. N.* **54**, 205; *J. B.* **1886**, 330). — JCl_3 wirkt auf HJO_3 oder J_2O_5 nicht ein. BRENKEN.

9. *Gegen Kalium.* — Festes K entzündet sich, mit JCl_3 zusammengebracht, nicht sofort, dekrepitiert aber heftig beim Reiben mit einem Glasstabe. CHRISTOMANOS.

10. *Gegen Silber und Silberoxyd.* — Silberblättchen verwandeln sich in einer wss. Lsg. von JCl_3 in AgCl und Silberjodid. SERULLAS. — Mit wenig Ag_2O geschüttelt, liefert die wss. Lsg. von Jodtrichlorid AgCl und HJO_3, bei mehr Ag_2O ist Silberjodat, SERULLAS, und bei überschüssigem Ag_2O und Siedehitze Silberperjodat, J. PHILIPP (*Ber.* **3**, (1870) 4), beigemengt.

11. *Gegen Mercurioxyd.* — HgO wirkt langsam ein unter B. von $HgCl_2$ und HgJ_2. Das dabei entweichende Gas enthält Cl und O, vielleicht auch etwas Unterchlorigsäureanhydrid. BRENKEN.

12. *Gegen verschiedene Reduktionsmittel.* — Die wss. Lsg. von JCl_3 gibt mit wenig wss. $SnCl_2$ einen Nd. von J, welcher sich in mehr $SnCl_2$ löst, ohne daß Nadeln von SnJ_2 anschießen. KANE. — Auf SO_2 und $FeSO_4$ wirkt JCl_3 oxydierend ein. CHRISTOMANOS.

13. *Gegen organische Substanzen.* — JCl_3 zers. (auch bei Gegenwart von W.) CS_2 unter heftiger Wärmeentwickelung; die tiefbraune Fl. enthält Chlorschwefel, CCl_4 und Chlorjodschwefel. R. WEBER. S. auch CHRISTOMANOS. — Es bildet mit A. eine gelbe Lsg., welche bei der Dest. Chloral und Essigäther liefert, J. TRAPP; es entfärbt Indigolösung, GAY-LUSSAC; seine wss. Lsg. rötet $CHCl_3$ nicht, R. WEBER, und bläut Stärke nicht, außer bei Zusatz von $SnCl_2$; aber an Benzol, LENSSEN u. LÖWENTHAL, an CS_2, welcher Zers. bewirkt, R. WEBER, gibt sie J ab. S. auch CHRISTOMANOS.

14. *Gegen Chloride.* — JCl_3 bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle, des NH_4 und des Mg Doppelsalze. FILHOL (*J. Pharm.* **25**, (1839) 431, 506). Über Doppelsalze des JCl_3 mit Be, Ca, Sr, Zn, Ni, Co und Mn: WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 134). Vgl. bei den betr. Metallen.

d) *Physiologisches Verhalten.* — Riecht durchdringend stechend, zu Tränen und Husten reizend, schmeckt zusammenziehend und etwas sauer. — Nach CHRISTOMANOS wirkt es auf die Haut viel ätzender als J; die von JCl_3 herrührenden braunen Flecken verschwinden nicht auf Zusatz von NH_3. Sein Dampf greift die Schleimhäute etwas weniger an als JCl. — In wss. Lsg. ist das JCl_3 ein wirksames Desinfektionsmittel. Die sporentötende Kraft übertrifft die der Karbolsäure und steht der des Sublimats am nächsten. Bei Einverleibung des JCl_3 in den Organismus treten keine Vergiftungserscheinungen auf. O. RIEDEL (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 2, 466; *C.-B.* **1887**, 1320). — Der eigentliche wirksame Bestandteil ist das JCl, welches sich bei der Zers. mit W. bildet. Das verwendete JCl_3 kann daher JCl enthalten, braucht also nicht ganz rein zu sein. In $^1/_{2000}$ Verdünnung werden Milzbrandsporen binnen zwei Minuten getötet. A. TSCHIRCH u. E. TAFEL (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **30**, 229; *J. B.* **1892**, 537).

e) *Anwendung.* — Findet in der Medizin Anwendung. Vgl. unter d) und S. 398 bei JCl, f).

f) *Zusammensetzung und Konstitution.* — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **84**, (1877) 389) kann das JCl_3 als eine Verb. von JCl_5 und JCl angesehen werden. — PHILIPP folgert aus dem Verhalten gegen Alkalien (s. unter c)), daß es eine Molekularverbindung JCl,Cl_2 ist. — Nach ODDO weist die Zers. durch W. darauf hin, daß das JCl_3 ein Salz, ebenso wie $(C_6H_5)_2J,Cl$ und ${}^{C_6H_5}_{Cl}{>}JCl$, ist. — Konstitution: $J{-}Cl{<}^{Cl}_{Cl}$ (mit Doppelstrich zwischen den beiden Cl). H. STANLEY (*Chem. N.* **85**, 133; *C.-B.* **1902** I, 905).

	Berechnet von Ritter u. Kraut		Kane	Trapp	
J	127	54.39	54.34	53.16	55.04
3Cl	106.5	45.61	45.66	46.84	44.96
JCl_3	233.5	100.00	100.00	100.00	100.00

C. JCl_4. *Jodtetrachlorid. Vierfach-Chlorjod* (?). — Scheidet sich zuweilen aus fl. JCl beim Aufbewahren, wohl indem außerdem J frei wird, ab nach: $4JCl = JCl_4 + 3J$. — Rote, gut ausgebildete kleine Oktaeder, die an der Luft sehr begierig W. anziehen. Kämmerer (*J. prakt. Chem.* **83**, 83; *J. B.* **1861**, 139). — Konnte von Hannay (*J. Chem. Soc.* **35**, 169; *J. B.* **1879**, 207) nicht erhalten werden.

			Kämmerer
J	127	47.21	45.70
4Cl	142	52.79	49.73
JCl_4	269	100.00	95.43

(Das Fehlende ist anhaftendes Wasser.)

D. JCl_5. *Jodpentachlorid. Fünffach-Chlorjod* (?). — Trockenes J läßt sich nicht mit 5 At. Cl verbinden, Liebig; auch in 4 bis 10 T. W. verteiltes J nimmt nur etwas über 3 At. Cl auf. Ist aber das J in größeren Mengen W., z. B. in 20 T. verteilt, so werden 5 At. Cl gebunden, die Fl. ist farblos oder nur durch überschüssiges Cl, welches sich durch Luft austreiben läßt, gelb gefärbt; sie zeigt das Verhalten einer Lsg. von HJO_3 in wss. Chlorwasserstoffsäure. Liebig; Soubeiran; L. Thompson. — Das Gemisch von HCl und HJO_3 riecht schwach nach Cl, entfärbt Indigolösung langsam, Gay-Lussac; beim Destillieren läßt es anfangs HCl übergehen, aber mit der weiteren Konz. entsteht eine gelbe Lsg. von Jodtrichlorid. L. Thompson. — Festes JCl_3 löst sich in fl. Chlor zu einer rötlichen Fl., welche nahezu der Zus. JCl_5 entspricht, aber sofort nach Aufhebung des Druckes Cl verliert und in JCl_3 übergeht. Hannay. S. auch Schützenberger (*Compt. rend.* **84**, (1877) 389). — Versuche von Brenken, eine höhere Chlorstufe des J darzustellen, führten zu keinem Resultate. Auch Stortenbecker hält es für wenig wahrscheinlich, daß JCl_5 existiert.

JOD, CHLOR UND WASSERSTOFF.

Chlorjodchlorwasserstoff. JCl,HCl(?). — Über die B. von JCl,HCl bei der Zers. von JCl durch Wasser s. Schützenberger, S. 397, bei JCl. Vgl. auch Berthelot (*Compt. rend.* **100**, (1885) 761) über die Einw. von J auf konz. HCl. — Die modifizierte Waller'sche Lsg. zur Bestimmung der Jodzahl, dargestellt durch Sättigung von Hübl's Jodlösung mit trockenem HCl (50 g im Liter), enthält vermutlich JCl in schwacher Verb. mit HCl als JCl,HCl. Ingle (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 422; *C.-B.* **1904** II, 504). — Die Wirksamkeit der HCl in der Waller'schen Lsg. liegt nach Wys darin, daß die Zers. des JCl nach: $JCl + H_2O = HCl + HOJ$ fast gänzlich aufgehoben wird. — Chlorjodchlorwasserstoff wird nach Schering (*Dingl.* **256**, (1885) 323) durch Einleiten von Cl in ein Gemisch von 5 kg J und 20 Liter W. bis zur erfolgten Lsg. erhalten; oder es werden 5 kg KJ in 5 Liter W. gelöst, 25 kg HCl zugesetzt und nach und nach 4.8 kg $NaNO_2$ zugefügt. Das Prod. soll zur Darst. chlorjodierter Basen (Pyridin, Chinolin) verwendet werden.

JOD, CHLOR UND SAUERSTOFF.

$JOCl_3$ (?). *Jodoxychlorid.* — Cl_2O wird von J absorbiert, wobei orangerote, sehr unbeständige Nadeln eines Oxychlorids, wahrscheinlich $JOCl_3$, erhalten werden. Schützenberger (*Ber.* **2**, (1869) 218). Vgl. auch S. 119 bei Cl_2O.

JOD, CHLOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Ammoniumtetrachlorojodid. NH_4JCl_4. — 1. Man erwärmt 1 T. NH_4JO_3 mit 8 T. konz. HCl auf 40° bis 50° bis zur Lsg. und läßt erkalten. — 2. Man leitet durch eine konz. Lsg. von NH_4J Chlor bis zur Sättigung, wobei die Verb. leichter und reiner als nach 1) kristallisiert. — 3. Man vermischt eine Lsg. von NH_4Cl mit wss. JCl_3. — Lange goldgelbe Nadeln. Filhol; l. in 38.5 T. W. von 15°, in 6.9 T. sd. Wasser. Rammelsberg (*Pogg.*

44, (1838) 555); bei schnellem Erhitzen verdampfbar, verwandelt sich bei längerem gelindem Erhitzen unter Verlust von sämtlichem JCl_3 in NH_4Cl. — NH_3, KOH und NaOH fällen aus der Lsg. Jod. Zeigt im übrigen die Zerss. des $KJCl_4$ (vgl. Bd. II, 1, S. 121). FILHOL (*J. Pharm.* **25**, (1839) 441; *Berz. J. B.* [2] **20**, 110).

JOD, CHLOR UND SCHWEFEL.

Jodtrichlorid-Schwefeltetrachlorid. A. JCl_3,SCl_4. — 1. Beim Eintragen von Jodtrichlorid in CS_2, wobei zugleich CCl_4 und Chlorschwefel gebildet werden. — 2. Beim Einleiten von Cl in jodhaltigen CS_2. — 3. Die bei der Einw. von Cl auf ein Gemenge von 1 T. J und 2 T. Schwefel entstehenden Kristalle sind gleichfalls diese Verbindung. — Man leitet Chlor in die Lsg. von Jod in CS_2, bis die anfangs tief violettrote Fl. über Dunkelbraun weinrot geworden ist, läßt erkalten, bringt die von der Mutterlauge getrennten Kristalle in ein weites, zur Spitze auslaufendes Glasrohr und leitet Chlorgas über, bis sie nicht mehr an den Wandungen haften. In gleicher Weise werden die nach 3) erhaltenen Kristalle gereinigt. — Orangerote, wie $K_2Cr_2O_7$ gefärbte, flächenreiche Säulen; im zugeschmolzenen Rohr zur braunen Fl. schmelzbar, aus welcher etwas JCl_3 sublimiert. Zerfällt beim Erhitzen im offenen Rohr in Cl, JCl und Chlorschwefel. Zerfließt schnell an der Luft und zers. sich mit W. unter Zischen und Abscheidung von S; verd. HNO_3 löst zu einer klaren Flüssigkeit. Zers. sich mit CS_2. R. WEBER (*Pogg.* **128**, 459; *J. B.* **1866**, 138).

	Berechnet von RITTER u. KRAUT		WEBER a)	WEBER b)	JAILLARD
J	127	31.17	31.09	31.25	42.88
S	32	7.87	8.26	8.30	4.90
7Cl	248.5	60.96	60.47	60.67	
JCl_3,SCl_4	407.5	100.00	99.82	100.22	

a) nach (1), b) nach (3) erhalten. Nach letzterer Methode waren auch JAILLARD's Kristalle dargestellt, denen er (*Compt. rend.* **50**, (1860) 149; *Ann. Chim. Phys.* [3] **59**, (1860) 454) die Formel $SCl_2,2JCl_3$ gab. Vgl. RUFF (*Ber.* **37**, (1904) 4513).

B. $2JCl_3,SCl_4$. — Man leitet unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 0° trockenes Cl in eine verd. Lsg. von JCl_3 in Chlorschwefel (mit 68.9% Cl). — Gelbe Kristalle, die sich beim geringsten Erwärmen zers. und sich in SO_2Cl_2, $SOCl_2$, $POCl_3$, Chlorschwefel, Petroleumäther, CCl_4, CS_2 und absolutem Ae. lösen. O. RUFF u. G. FISCHER (*Ber.* **37**, (1904) 4513).

		RUFF u. FISCHER
J	39.62	39.70
S	5.00	4.36
Cl	55.38	55.45
$2JCl_3,SCl_4$	100.00	99.51

JOD UND BROM.

A. JBr. *Jodmonobromid. Einfach-Bromjod.* — Bringt man J mit wenig Br zusammen, so entsteht eine rotbraune sublimierbare Kristallmasse. BALARD. — JBr entsteht durch Einw. von JCl auf S_2Cl_2, HANNAY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 823; *J. B.* **1873**, 202), ferner beim Einleiten von Alkyljodiden in mit Bromdämpfen

gefüllte Gefäße. L. v. Ilosvay (*Ung. Naturwissenschaftl. Verein*, Sitzung v. 28. 5. 1907; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 609). — Zwecks Darst. von JBr werden ber. Mengen von Br und J auf 25° erwärmt und erkalten gelassen. Lagermark (*Ber.* **7**, (1874) 907). — Man läßt Br im geringen Überschuß zu J fließen, erwärmt in CO_2 auf 50° und läßt erkalten. Bornemann. — Kristallinische Substanz von der Farbe des J; schmilzt bei 36°, läßt sich unter teilweiser Zers. destillieren, sublimiert in farrenkrautähnlichen Kristallaggregaten und löst sich in W. unter viel geringerer Jodausscheidung als Jodmonochlorid. Bornemann (*Ann.* **189**, (1877) 183). — Riecht stark nach Br, greift die Augen und Schleimhäute sehr stark an, färbt die Haut gelbbraun; l. in A., Ae., $CHCl_3$, CS_2 mit rotbrauner Farbe. Bornemann. — $D.^{42}$ 3.7616, $D.^{50}$ 3.7343, $D.^{10}$ 4.4135, $D.^{0}$ 4.4157. Meerum Terwogt (*Z. anorg. Chem.* **47**, 203; *C.-B.* **1905** II, 1621). — JBr hat in einer Dicke von 80 cm einen himbeerfarbigen Dampf. Das Absorptionsspektrum hat den Charakter desjenigen des Br und J, mit sehr feinen Linien in Rot, Orange und Gelb. Es unterscheidet sich aber von jenem, welches durch zwei hintereinander gelegte, gleich lange mit Br bzw. J gefüllte Röhren erzeugt wird. Gernez (*Compt. rend.* **74**, (1872) 465). — Bildungswärmen: J (fest) + Br (fl.) = JBr (fest) . . . + 2470 cal.; J (fest) + Br (fest) = JBr (fest) . . . + 2340 cal. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, 841; **91**, (1880) 951). — Spezif. Wärme bei konstantem Volumen (Luft = 0.1684) : 0.21. Strecker (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 85). — Die molekulare Leitfähigkeit von BrJ in fl. SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2 steigt mit der Verdünnung. Walden (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 385). Nach ihm wäre BrJ als eine salzartige Verb. anzusehen, die der Ionenspaltung unterliegt. — Über die elektrolytische Zerlegung von JBr in wss. Lsg. s. Brown (*Phil. Mag.* [5] **31**, 449; *J. B.* **1891**, 290). — Indigolösung wird durch JBr entfärbt, Stärkekleister nimmt eine rotbraune Farbe an. Bornemann. — Über eine Verb. von JBr mit Stärke s. Beckurts u. Freytag (*Pharm. C.-H.* **27**, 236; *C.-B.* **1886**, 454). (Vgl. bei JCl.) — Bei Bromsubstitution beruht die katalytische Wirkung des J darauf, daß das JBr sich nach JBr ⇄ J + Br spaltet und immer wieder von neuem bildet; es beschleunigt dadurch den Zerfall der Brommoleküle. L. Bruner (*Bull. Acad. Cracovie* **1902**, 181; *C.-B.* **1902** I, 1311). Vgl. S. 398 bei JCl. — Die Analyse ergibt das Verhältnis von J : Br wie 1 : 0.994 und 1 : 1.05. Bornemann.

Meerum Terwogt stellte systematische Versuche an über das System Br und J unter Anwendung der Phasenlehre. Die Siedepunkts- und Dampfdruckskurven sprechen für die Existenz einer Verb. von der Zus. JBr.

B. JBr_5. *Jodpentabromid. Jodbromid.* (?) — Jod bildet mit überschüssigem Br eine dunkelbraune Fl., welche sich in W. unter Abscheidung des etwa überschüssigen J oder Br mit braunroter Farbe löst. Die Lsg. bleicht Lackmus, sie bildet mit Alkalilaugen Bromid und Jodat, Balard, und entfärbt sich im Sonnenlichte durch B. von HBr und Jodsäure. Löwig. — Wird auch durch Einw. von Jod auf Phosphorbromid erhalten. Bornemann konnte eine bromreichere Verb. (JBr_3) nicht erhalten.

C. *Jodpentabromidhydrat.* (?) — In dem Gemisch von JBr_5 und wenig W. entstehen in der Kälte braungelbe Spieße, welche über + 4° in Bromjod und W. zerfallen und in der Kälte sich wieder bilden. Löwig. — Nach Bornemann existiert dieses Hydrat nicht. Bei Versuchen, es darzustellen, wurden immer nur getrennte Kristalle von JBr und Eis erhalten.

JOD, BROM UND WASSERSTOFF.

Jodhaltige Bromwasserstoffsäure. — Wss. HBr, $D.^{20}$ 1.486, löst 3% bis 4% ihres Gewichts an Jod. Bineau.

JOD, BROM, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Ammoniumbromjodobromid. NH_4Br,JBr. — 1. $FeJ_2,6NH_3$ absorbiert große Mengen Br (bis 74%). Das entstehende rotbraune Pulver hinterläßt beim Behandeln mit Ae. wechselnde Mengen von NH_4Br und $FeBr_3$ und gibt eine tiefrote Lsg., aus welcher beim Verdunsten die Verb. isoliert wurde. — 2. Synthetisch α) aus NH_4Br und einer ätherischen Lsg. von BrJ, oder β) aus NH_4J beim Überleiten von Bromdampf. — Blutrot gefärbt im durchgehenden, grün im reflektierten Licht. Bei längerem Stehen bildet sich NH_4Br; mit W. entsteht freies Br und Jod. Gibt mit Ae. eine tiefrote Lsg. H_2SO_4 entwickelt HBr und HJ; HCl liefert Jod; wss. NH_3 und NaOH gibt Jodstickstoff. C. L. Jackson u. Derby (*Am. Chem. J.* **24**, 15; *C.-B.* **1900** II, 560).

		Jackson u. Derby (1)	Jackson u. Derby (2)
NH_3	5.90	6.38	
J	41.64	40.96	
Br	52.46	53.32	51.92
NH_4Br,JBr	100.00	100.66	

(1) Nach Abzug von etwas beigemengtem $FeBr_3$. — (2) Aufnahme von Brom nach 2, β).

Hugo Ditz.

Nachträge und Berichtigungen.

FLUOR.

II. *Vorkommen.* — Zu S. 3, Z. 16 v. o. — Über das Vorkommen von kristallisiertem NaFl als Bestandteil der Nephelinsyenite der Iles de Los s. A. LACROIX (*Compt. rend.* **146**, 213; *C.-B.* **1908** I, 1208).

Zu S. 3, Z. 23 v. o. — Im NH_4Cl der Fumarolen der jüngsten Ätnaeruption wurde Fl nachgewiesen. LACROIX (*Compt. rend.* **147**, 161; *C.-B.* **1908** II, 979). S. auch über das Vorkommen von HFl in den Emanationen des Vesuvs: MATTEUCCI (*Compt. rend.* **129**, (1899) 65).

Zu S. 4, Z. 11 v. o. — Über das Vorkommen von Fl in Menschenzähnen s. auch TH. GASSMANN (*Z. physiol. Chem.* **55**, 455; *C.-B.* **1908** II, 85).

Zu S. 4, Z. 33 v. o. — Die Ggw. von Fl in Malzflüssigkeiten ist eher die Regel als die Ausnahme. Die Hauptquelle ist das Malz selbst. Der größte Teil der untersuchten Biere enthielt nicht mehr als 0.2 mg Fluorid in 1 l. WOODMANN u. TALBOT (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1362; *C.-B.* **1907** II, 1813).

IV. *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 6, Z. 11 v. o. — $HKPbFl_6$ gibt beim Erhitzen keine größeren Mengen von Fluor. RUFF (*Z. angew. Chem.* **20**, 1217; *C.-B.* **1907** II, 963).

Zu S. 7, Z. 24 v. u. — An Stelle des CH_3Cl wird festes CO_2 und A. verwendet. RUFF.

V. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 8 unter e). — Die Fluorverbindungen sind verhältnismäßig wenig lichtbrechend. Auch die Atomdispersion des Fl ist auffallend niedrig. SWARTS (*Bull. soc. chim. Belg.* **21**, 278; *C.-B.* **1907** II, 1488).

VI. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 9 unter 4. — Über das Verhalten von Fl zu den anderen Halogenen s. auch B. J. KARSTEN (*Z. anorg. Chem.* **53**, 365; *C.-B.* **1907** II, 664); RUFF (a. a. O.).

Zu S. 10 unter 6., 7., 8. — Über das Verhalten von Fl zu P, As, B, Si, Sb, und Sn s. RUFF (a. a. O.).

Zu S. 11 unter 10. — Freies Fl wirkt auf alle organische Verbb. selbst bei —190° mit ungeheurer Heftigkeit unter Flammenerscheinung ein und bildet HFl, Kohle und CFl_4. Die Einführung von Fl in den Benzolkern ist über die Diazoverbindungen gelungen, die in die aliphatischen Verbb. über die Chloride, Bromide und Jodide mittels der Fluoride des Ag, As, Zn und Sb. Die Bindungen zwischen C und Fl sind außerordentlich fest. Die Stabilität der organischen Verbb. wächst von den Jodiden über die Bromide und Chloride zu den Fluoriden. Die saure Natur einer Verb. (z. B. Essigsäure) wird durch Fl gesteigert, und zwar mehr als durch Chlor. SWARTS (*Bull. soc. chim. Belg.* **21**, 278; *C.-B.* **1907** II, 1488).

Zu S. 11 unter 11. — Fl vereinigt sich mit den Alkalioxyden (Rb_2O, K_2O, Na_2O) bei gelindem Erwärmen unter Lichterscheinung. RENGADE (*Compt. rend.* **144**, 753; *C.-B.* **1907** II, 16).

VII. *Atomgewicht.* — Zu S. 12, Z. 10 v. u. — At.-Gew. 19.0. INTERNATIONALE ATOMGEWICHTSKOMMISSION (1909).

FLUORWASSERSTOFF.

II. *Darstellung.* — Zu S. 14, Z. 25 v. o. — Die Darst. von wasserfreiem HFl erfolgt durch Dest. von $KHFl_2$ in einer Kupferretorte. RUFF (*Z. angew. Chem.* **20**, 1217; *C.-B.* **1907** II, 963). Vgl. auch G. GOLDSCHMIDT (*Monatsh.* **28**, 297; *C.-B.* **1907** II, 14).

Zu S. 14, Z. 3 v. u. — Über die technische Darst. von HFl s. auch A. G. BETTS (*Eng. Min. J.* **83**, (1907) 153; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) *Rep.* 241).

Zu S. 15, Z. 11 v. o. — In reinster HFl von KAHLBAUM konnte noch 0.001 % SO_4 nachgewiesen werden. E. DEUSSEN (*Z. anal. Chem.* **46**, 320; *C.-B.* **1907** II, 178).

Zu S. 15, Z. 8 v. u. — Zur Aufbewahrung von wss. HFl empfehlen H. TRAUN u. SÖHNE (*D. R.-P.* 194325 (1906); *C.-B.* **1908** I, 904) ein mit Hartgummi umkleidetes Gefäß aus Paraffin. 70%ige HFl, in diesen Gefäßen aufbewahrt und monatelang den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, behält die volle Stärke und bleibt vollkommen farblos und chemisch rein.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 15ff. — Die Emission der Flammenspektren ist an die Oxydierung bzw. Halogenisierung der Metalle gebunden. Es wurden Versuche in der H-Fl-Flamme durchgeführt. Um Explosionen zu vermeiden, muß man dem Fluor Cl zusetzen, wodurch die Temperatur herabgesetzt wird. C. FREDENHAGEN (*Physikal. Z.* **8**, 729; *C.-B.* **1907** II, 1961).

IV. *Zusammensetzung und Molekulargröße.* — Zu S. 21, Z. 10 v. o. — Messung des Leitvermögens nach KOHLRAUSCH führte auf Grund des OSTWALD'schen Verdünnungsgesetzes zu der Formel H_2Fl_2. R. KREMANN u. W. DECOLLE (*Monatsh.* **28**, 917; *C.-B.* **1907** II, 1304). (Vgl. unten PELLINI u. PEGORARO.) — Die Folgerung von PATERNÒ u. PERATONER (*Atti dei Linc.* [5] **6**, (1895) 606) aus ihren kryoskopischen Versuchen, daß HFl die doppelte Molekulargröße zukommt, ist nach PELLINI u. PEGORARO (*Z. Elektrochem.* **13**, 621; *Gazz. chim. ital.* **38** I, 1; *C.-B.* **1907** II, 1386; **1908** I, 794) nicht haltbar; es folgt vielmehr aus diesen Verss., daß wss. HFl einfache Molekulargröße neben geringer Dissoziation (etwa 5% bis 9%) aufweist. Die Leitfähigkeit während der Neutralisation mit KOH, NaOH bzw. NH_3 nach der Methode von MIOLATI u. MASCETTI (*Gazz. chim. ital.* **21** a, (1901) 93) gibt eine Kurve, nach deren Verlauf HFl sich bei der Neutralisation wie eine zweibasische Säure verhält, die aus der Kombination zweier einbasischer Säuren besteht, deren eine stark, die andere ganz schwach ist. Man hat es somit mit folgenden auffallenden Tatsachen zu tun: Die freie Säure, sowie die neutralen Salze verhalten sich wie binäre Elektrolyte, während das Verhalten des Hydrofluorids und das bei der Neutralisation einer zweibasischen Säure entspricht. Da das Verhalten gegen NaOH dem gegen KOH völlig gleich ist, folgt, daß in Lsg. ein Natriumhydrofluorid existiert, welches wahrscheinlich wegen seiner Löslichkeit nicht isolierbar ist. PELLINI u. PEGORARO.

V. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 22 unter c). — Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Quarz gegenüber Fluorwasserstoffsäure s. O. MÜGGE (*Festschrift für* H. ROSENBUSCH, S. 96; *C.-B.* **1908** II, 159).

Zu S. 24 unter l). — Diazo- und Tetrazoverbindungen werden durch konz. HFl in Ggw. von $FeCl_3$ zersetzt. VALENTINER u. SCHWARZ (*D. R.-P.* 186005 (1905); *C.-B.* **1907** II, 956). — Die Additionsfähigkeit der HFl an Kohlenstoffdoppelbindungen ist geringer als die der HCl. SWARTS (*Bull. soc. chim. Belg.* **21**, 278; *C.-B.* **1907** II, 1488).

VII. *Anwendung.* — Zu S. 25, Z. 5 v. o. — Über den Zusatz von HFl bei der Elektrolyse von Chlorid-Lsgg. zwecks Darst. von Chlorat vgl. S. 143. — Über elektrolytische Oxydationen

in Ggw. von Fluorionen s. LEVI u. AGENO (*Gazz. chim. ital.* **37** I, 368; *C.-B.* **1907** II, 575). — Über die Wrkg. von HFl bei der Persulfatbildung s. E. MÜLLER u. SCHELLHAAS (*Z. Elektrochem.* **13**, 257; *C.-B.* **1907** II, 204).

Zu S. 25, Z. 18 v. o. — Zur Abscheidung von Kautschuk, Guttapercha usw. aus den Milchsäften sollen fluorhaltige Stoffe, insbesonders HFl, H_2SiFl_6 und deren Salze verwendet werden. D. SANDMANN (*D. R.-P.* 189235 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1822). — Spaltung der Proteinstoffe durch 20- bis 25%ige HFl bei Wasserbadtemperatur: HUGOUNENG u. MOREL (*Compt. rend.* **146**, 1291; *C.-B.* **1908** II, 333).

Zu S. 25, Z. 24 v. o. — Durch 3- bis 8tägige Einw. von 25- bis 50%iger HFl auf größere Porzellanstücke erzielt man eine Trennung der Glasbasis vom kristallinischen Anteil. (Unters. über das Wesen des Porzellans). A. ZOELLNER (*Chem. Ind.* **31**, 212; *C.-B.* **1908** I, 1802). — Über fluorhaltigen Zement s. E. SOMMERFELDT (*Z. Miner. u. Geol.* **1908**, 161; *C.-B.* **1908** I, 1737).

VIII. *Fluoride.* — Zu S. 25 unter B, a, 2). — Darst. von $BiFl_5$, $AsFl_5$ und $MoFl_6$: RUFF (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1217; *Z. anorg. Chem.* **57**, 220; *C.-B.* **1908** I, 1151).

Zu S. 25 unter B, a, 3. — Darst. von $ThFl_4$ durch Überleiten von wasserfreiem HFl über wasserfreies $ThCl_4$ oder $ThBr_4$ bei 350° bis 400°: ED. CHAUVENET (*Compt. rend.* **146**, 973; *C.-B.* **1908** II, 22). — Fluoride des Gd, Ne, Pr durch Einw. von HFl auf die Sulfat-Lsgg: J. POPOVICI (*Ber.* **41**, 634; *C.-B.* **1908** I, 1252). — $AlFl_3$ aus Aluminiumacetat-Lsg. und 40% HFl: A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **16** I, 775; *C.-B.* **1907** II, 515). — $ZrFl_4$ aus $ZrCl_4$ und HFl: L. WOLTER (*Chem. Ztg.* **32**, 606; *C.-B.* **1908** II, 671).

Zu S. 26 unter 7. — Darst. von $ThFl_4$ durch Zusammenschmelzen von KFl oder NaFl und Thoriumsulfat: A. DUBOIN (*Compt. rend.* **146**, 489; *C.-B.* **1908** I, 1606).

Zu S. 26 unter 8. — Durch Einw. von Fl auf As, Sb, Sn, S, J, P, B und Si wurden die entsprechenden Fluoride dargestellt. RUFF (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1217).

Zu S. 27, Z. 18 v. o. — Über den Schmp. von Fluoriden s. E. BECK (*Metallurgie* **5**, 504; *C.-B.* **1908** II, 1234).

Zu S. 29, Ende des ersten Absatzes. — Zusatz von Fluorid begünstigt die B. von Komplexen der Ferristufe mehr als die der Ferrostufe und erhöht daher die reduzierende Kraft. Beim Cu ist die Komplexbildung der o-Stufe mit Fluorionen stärker als die der i-Stufe, so daß der Zusatz von KFl die oxydierende Kraft der Cuprisalze erhöht. Während Ferrisalze Jodionen zu Jod oxydieren (vgl. S. 330), wird dagegen bei Ggw. von KFl Jod durch Ferrosalze zu Jodionen reduziert. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **14**, 76; *C.-B.* **1908** I, 1029). Über Oxydationen in Ggw. von Fluorionen vgl. auch oben bei HFl. — Bei der Elektrolyse von konz. Stannat-Lsg. bildet sich bei Ggw. von NaFl ein Peroxyd oder Perstannat. Die Wrkg. des Fl dürfte eine chemische sein. A. COPPADORO (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 489; *C.-B.* **1908** II, 490).

Zu S. 30, Z. 16 v. o. — Über die Existenz von Natriumhydrofluorid in Lsg. s. PELLINI u. PEGORARO (a. a. O.). Vgl. oben bei HFl.

D. *Doppelfluoride.* — Zu S. 31, hinter Z. 9 v. o. — Hier einschieben:

Tabelle der Fluorosalztypen nach PAUL BARTECZKO (*Dissert., Bern* **1900**, 20):

(Die in [ ] befindlichen Typen sind ausschließlich als Verbb. von Metallfluorid mit HFl bekannt).

$\overset{I}{Li}$	$\overset{I}{Na}$	$\overset{I}{NH_4}$	$\overset{I}{K}$	$\overset{I}{Rb}$	$\overset{I}{Cs}$	$\overset{I}{Ag}$	$\overset{I}{Hg}$	$\overset{I}{Tl}$
[$LiFl_2M$]	[$NaFl_2M$]	[NH_4Fl_2M]	[KFl_2M]	[$RbFl_2M$]	[$CsFl_2M$]	[$AgFl_2M$]		[$TlFl_2M$]
			[KFl_3M_2]	[$RbFl_3M_2$]		$AgFl_3M_2$	[$HgFl_3M_2$]	
			[KFl_4M_3]	[$RbFl_4M_3$]		[$AgFl_4M_3$]		

$\overset{II}{Ca}$	$\overset{II}{Mg}$	$\overset{II}{Be}$	$\overset{II}{Zn}$	$\overset{II}{Cd}$
	$MgFl_3M$	$BeFl_3M$		$CdFl_3M$
[$CaFl_4M_2$]	$MgFl_4M_2$	$BeFl_4M_2$	$ZnFl_4M_2$	

$\overset{\text{II}}{\text{Cu}}$	$\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$	$\overset{\text{II}}{\text{Co}}$	$\overset{\text{II}}{\text{Ni}}$	$\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$
	$FeFl_3M$	$CoFl_3M$	$NiFl_3M$	
$CuFl_4M_2$	$FeFl_4M_2$	$CoFl_4M_2$	$NiFl_4M_2$	$SnFl_4M_2$
$CuFl_7M_5$		$CoFl_7M_5$	$NiFl_7M_5$	$Sn_3Fl_8M_2$

$\overset{\text{III}}{\text{B}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Sb}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Bi}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Al}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Di}}$	$\overset{\text{III}}{\text{La}}$
BFl_4M	$SbFl_4M$		$AlFl_4M$	$DiFl_4M$	
BFl_5M_2	$SbFl_5M_2$		$AlFl_5M_2$		
	$SbFl_6M_3$	$[BiFl_6M_3]$	$AlFl_6M_3$	$DiFl_6M_3$	
	Sb_2Fl_7M		$AlFl_7M_4$	Di_2Fl_7M	
	$Sb_3Fl_{10}M$		Al_2Fl_7M	$Di_4Fl_{15}M_3$	$La_2Fl_9M_3$
	$Sb_4Fl_{13}M$		$Al_2Fl_9M_3$		
	$Sb_7Fl_{25}M_4$		$Al_2Fl_{11}M_2$		
			$Al_3Fl_{14}M_5$		

$\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Cr}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$	$\overset{\text{III}}{\text{U}}$	$\overset{\text{III}}{\text{V}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Ti}}$
$FeFl_4M$		$MnFl_4M$		VFl_4M	
$FeFl_5M_2$	$CrFl_5M_2$	$MnFl_5M_2$		VFl_5M_2	$TiFl_5M_2$
$FeFl_6M_3$	$CrFl_6M_3$			VFl_6M_3	$TiFl_6M_3$
$Fe_2Fl_9M_3$	$Cr_2Fl_9M_3$		$UFl_{11}M_8$	$V_2Fl_{11}M_5$	

$\overset{\text{IV}}{\text{Te}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Ge}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Sn}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Ti}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Zr}}$
$TeFl_5M$					$ZrFl_5M$
	$SiFl_6M_2$	$GeFl_6M_2$	$SnFl_6M_2$	$TiFl_6M_2$	$ZrFl_6M_2$
	$SiFl_7M_3$			$TiFl_7M_3$	$ZrFl_7M_3$
			$SnFl_8M_4$	$TiFl_8M_4$	$ZrFl_8M_4$
					Zr_2Fl_9M
	$Si_3Fl_{17}M_5$				$Zr_2Fl_{13}M_5$
					$Zr_3Fl_{14}M_2$
					$Zr_3Fl_{17}M_5$

$\overset{\text{IV}}{\text{Ce}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Pb}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{Th}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{U}}$
			$ThFl_5M$	UFl_5M
	$MnFl_6M_2$		$ThFl_6M_2$	UFl_6M_2
		$PbFl_8M_4$		
$Ce_3Fl_{11}M_3$				

$\overset{\text{V}}{\text{As}}$	$\overset{\text{V}}{\text{Sb}}$	$\overset{\text{V}}{\text{Nb}}$	$\overset{\text{V}}{\text{Ta}}$
	$SbFl_6M$		$TaFl_6M$
$AsFl_7M_2$	$SbFl_7M_2$	$NbFl_7M_2$	$TaFl_7M_2$
			$TaFl_8M_3$
		$NbFl_{10}M_5$	
		$NbFl_{12}M_7$	$TaFl_{20}M_{15}$

Die Fähigkeit der Metallfluoride, Doppelverbindungen zu bilden, ist erheblich, und, wie es scheint, größer als die der anderen Halogenide. P. Barteczko.

E. *Fluoroxysalze.* — Zu S. 31, Z. 3 v. u. — Hier einschieben:

Tabelle der Oxyfluorosalztypen nach BARTECZKO:

III	IV	IV	IV
$BiO—$	$MnO=$	$VO=$	$TiO_2=$
$[(BiO)Fl_3M_2]$	$(MnO)Fl_4M_2$	$(VO)Fl_4M_2$	$(TiO_2)Fl_4M_2$
		$(VO)Fl_5M_3$	$(TiO_2)Fl_5M_3$
		$(VO)_3Fl_{13}M_4$	$(TiO_2)Fl_6M_2$
		$(VO)_3Fl_{14}M_8$	$(TiO_2)Fl_7M_3$
		$(VO)_4Fl_{15}M_7$	

V	V	V	V	V
$AsO\equiv$	$MoO\equiv$	$VO\equiv$	$VO_2—$	$NbO\equiv$
$(AsO)Fl_4M$	$(MoO)Fl_5M_2$	$(VO)Fl_5M_2$	$(VO_2)Fl_3M_2$	$(NbO)Fl_4M$
	$(MoO)_3Fl_{14}M_5$	$(VO)_2Fl_9M_3$	$(VO_2)Fl_4M_3$	$(NbO)Fl_5M_2$
			$(VO_2)Fl_5M_4$	$(NbO)Fl_6M_3$
				$(NbO)Fl_7M_4$
				$(NbO)_3Fl_{13}M_4$
				$(NbO)_3Fl_{14}M_5$

V	V
$NbO_2—$	$TaO\equiv$
$(NbO_2)_3Fl_5M_2$	$(TaO)Fl_6M_3$
	$(TaO)Fl_7M_4$

VI	VI	VI
$(MoO_2=$	$WO_2=$	$UO_2=$
$(MoO_2)Fl_3M$	$(WO_2)Fl_3M$	$(UO_2)Fl_3M$
$(MoO_2)Fl_4M_2$	$(WO_2)Fl_4M_2$	$(UO_2)Fl_4M_2$
$(MoO_2)Fl_5M_3$	$(WO_2)Fl_5M_3$	$(UO_2)Fl_5M_3$
$(MoO_2)_3Fl_{11}M_5$		$(UO_2)Fl_6M_4$
		$(UO_2)_2Fl_7M_3$
		$(UO_2)_2Fl_9M_5$
		$(UO_2)_2Fl_{10}M_6$

Zu S. 32, Z. 17 v. o. — $SbCl_5,2SbFl_5$ ist verwendbar zur Darst. von Antimonfluorid-Nitrosylfluorid und von Nitrosylfluorid selbst. RUFF (*Z. angew. Chem.* **20,** (1907) 1217). — Thoriumoxyfluorid: CHAUVENET (*Compt. rend.* **146**, 973; *C.-B.* **1908** II, 22). — Wismutoxyfluorid: RUFF.

Zu S. 32 unter IX. — Gegen die Anwendung von NaFl sind die verschiedenen Pflanzenarten verschieden empfindlich. (Meist 100 bis 1000 g NaFl auf 1 ha geeignet.) S. UCHIYAMA (*Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan* **1**, Nr. 2, 37; *C.-B.* **1908** I, 880). — Über eine beschleunigende Wrkg. des NaFl auf die Koagulation der Milch durch die Pflanzenfermente: C. GERBER (*Compt. rend.* **145**, 689; *C.-B.* **1907** II, 2064). — Über den hemmenden Einfluß von Fluoriden auf die Wrkg. der Lipase: S. AMBERG u. LOEVENHART (*J. Biol. Chem.* **4**, 149; *C.-B.* **1908** I, 1298). S. auch LOEVENHART u. PEIRCE (*J. Biol. Chem.* **2**, 397; *C.-B.* **1907** I, 1209).

X. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — Zu S. 32, Z. 3 v. u. — Nachweis von As in NaFl s. VAN RIJN (*Pharm. Weekbl.* **45**, 98; *C.-B.* **1908** I, 1087). — Nachweis (und Best.) von H_2SO_4 neben HFl: DEUSSEN (*Z. anal. Chem.* **46**, 320; *C.-B.* **1907** II, 178).

B. *Bestimmung.* — Zu S. 33, Z. 29 v. o. — Über die gewichtsanalytische Bestimmung von Fl s. auch A. A. KOCH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1126; *C.-B.* **1907** II, 1014); SEEMANN (*Z. anal. Chem.* **44**, 369; *C.-B.* **1905** II, 513); BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 169).

Zu S. 33, hinter Z. 42 v. o. — Hier einschalten: 4. *Kolorimetrische Methoden.* — Die Methode beruht auf der bekannten Tatsache, daß die Ggw. von Fl einen bleichenden Einfluß auf die Gelbfärbung ausübt, die bei der Oxydation einer Titan-Lsg. mit H_2O_2 entsteht. G. STEIGER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 219; *C.-B.* **1908** I, 1421). — Eine k. verd. wss. Lsg. von Dioxymaleinsäure gibt mit Verbb. des vierwertigen Ti intensiv rötlichbraune Lsgg. Diese Farbenreaktion des Ti ist 15 bis 20 mal so empfindlich wie die H_2O_2-Rk. Die Wrkg. von Fluoriden ist bei der Rk. ganz ähnlich wie bei der H_2O_2-Rk., so daß bei der kolorimetrischen Best. des Fl nach STEIGER H_2O_2 mit Vorteil durch die Dioxymaleinsäure ersetzt werden kann. H. J. HORSTMAMN FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* **1908** II, 497).

C. *Spezielle Bestimmungsmethoden.* — Zu S. 33, Abschnitt C, 2. — Nachweis von Fluoriden im Wein: L. VANDAM (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 145; *Ann. chim. anal. appl.* **12**, 466; *C.-B.* **1908** II, 103; **1908** I, 294). — Nachweis von Fluoriden in Nahrungsmitteln: AMBERG u. LOEVENHART (*J. Biol. Chem.* **4**, 149; *C.-B.* **1908** I, 1298); J. WAUTERS (*Soc. chim. Belg.*; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1087).

Zu S. 34, hinter Z. 6 v. o. — Hier einfügen:

XI. *Anwendung der Fluorverbindungen, besonders der Fluoride.* — (Vgl. auch bei HFl, S. 24 u. 407 ff). — Zur Darst. von Emaille, insbesondere weißgetrübter, verwendet man mit Vorliebe Fluor- und Kieselfluor-Verbb., wie z. B. $CaFl_2$, $AlFl_3$ oder NaFl, Na_2SiFl_6 und Kryolith. B. BOCK (*Chem. Ztg.* **32**, 730; *C.-B.* **1908** II, 990). — Kryolith und Flußspat werden als Trübungsmittel in der Glasfabrikation (Kryolithgläser, Spatgläser) angewendet. — Fluoride (z. B. $ZnFl_2,2HFl$) als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste: R. NOWOTNY (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] **11**, 164; *C.-B.* **1908** II, 355). — Gewisse Fluoride (wie z. B. $CaFl_2$) werden als Zusatz bei der Herst. von Kohlestiften verwendet.

FLUOR UND STICKSTOFF.

C. *Ammoniumfluorid.* b) *Normales.* — Zu S. 35, Z. 18 v. o. — Über die kritische Niederschlagskonstante von NH_4Fl (sowie von NH_4Cl und NH_4Br) s. G. BONGHESANI (*Soc. chim. di Roma*; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 570).

D. *Nitrosylfluorid.* — Zu S. 36 unter D, b). — Erhitzt man $SbFl_5,NOFl$ (oder $AsFl_5,NOFl$) in einem Platinrohr mit $1^1/_2$ Mol. frisch geglühtem KFl-Pulver innerhalb 4 bis 5 Stunden auf 320°, so entsteht neben einer Verb. von $SbFl_5$ und KFl fast ausschließlich NOFl, das als weißes Kondensat erhalten wird. RUFF, STRÄUBER u. GRAF (*Z. angew. Chem.* **20**, 1217; *C.-B.* **1907** II, 964; *Z. anorg. Chem.* **58**, 325; *C.-B.* **1908** II, 572).

FLUOR UND SCHWEFEL.

B. *Thionylfluorid.* — Zu S. 38 unter B, a). — Die Verb. $SbFl_5S$ zers. sich an feuchter Luft unter B. von $SOFl_2$, welches dann weiter zers. wird. RUFF, GRAF, HELLER u. KNOCH (*Ber.* **39**, 4310; *C.-B.* **1907** I, 391).

FLUOR UND SELEN.

Zu S. 41, Z. 5 v. o. — Hier einfügen:

A°. *Selentetrafluorid.* $SeFl_4$. — Entsteht bei der Einw. von Fl auf Se bei gewöhnlicher Temp. Die B. von $SeFl_4$ ist nicht, wie RAMSAY (*Compt. rend.* **144**, 1196; *C.-B.* **1907** II, 373) meint, auf eine reduzierende Wrkg. des Cu, das zuerst für die Gefäße verwendet wurde, da A°) auch in Platin- und Glasgefäßen entsteht, zurückzuführen. — Farblose an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Siedet etwas über 100°, erstarrt bei —80° zu einer weißen Kristallmasse. Der Dampf färbt die Flamme des Bunsenbrenners intensiv blau. Greift Glas energisch an. Reagiert mit überschüssigem Fl nicht, ebensowenig mit J, das sich etwas mit roter Farbe löst. S, As, B, Si, C werden durch sd. $SeFl_4$ nicht angegriffen; weißer P gibt Se und Phosphorfluorid. Alkalimetalle zersetzen. Hg wird bei gewöhnlicher Temp. angegriffen. Durch W. erfolgt Zers. in SeO_2 und HFl. LEBEAU (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1042).

A. *Selenhexafluorid.* — Zu S. 41, Z. 10 v. o. — Nach der Arbeitsweise von Prideaux (a. a. O.) entsteht wohl ein Gemisch von Oxyfluoriden oder von Fluorid und Oxyfluorid, Lebeau (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1042, 1347), nicht diese, sondern $SeFl_6$. Ramsay (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1196). Die verschiedenen Fraktionen des Gases besitzen eine dem $SeFl_6$ nahekommende Zus., enthalten andererseits auch etwas Oxyfluorid. Dieses läßt sich durch Behandlung mit Glas und Hg zersetzen. Lebeau (*Compt. rend.* **145**, 190; *C.-B.* **1907** II, 1051).

Zu S. 41, Z. 13 v. o. — DD. 97.23 übereinstimmend mit der Theorie (ber. für $SeOFl_2$: 85.5, für SeO_2Fl_2 74.5). Ramsay.

Zu S. 41, hinter Verb. B. — Hier einschieben:

C. *SeO_2 und HFl.* — HFl wird von SeO_2 energisch absorbiert. Das entstehende Prod. wurde nicht näher untersucht. Ditte (*Compt. rend.* **83**, (1876) 225).

Hugo Ditz.

CHLOR.

I. *Geschichte.* — Zu S. 43, letzte Zeile von I. — Zur Geschichte vgl. a. B. König (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 496).

II. *Vorkommen.* — Zu S. 43, Z. 19 v. u. — Vorkommen von Rinneit, $3KCl, NaCl, FeCl_2$: H. E. Boeke (*Kali* **23**, (1908) 514; *Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 455). — Vorkommen von Chlorverbindungen in einigen am Golf von Neapel gesammelten Substanzen vulkanischen Ursprungs: Ramon Llord y Gamboa (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 162, 206).

Zu S. 44, Z. 3 v. o. — Lymphe (bei Pferden) hat einen höheren Gehalt an Cl als Serum. Carlson, Greer u. Luckhardt (*Am. J. Physiol.* **23**, 91; *C.-B.* **1908** II, 718). — Menschenzähne enthalten 0.24 bis 0.41 %, Thierzähne 0.17 % Chlor. Th. Gassmann (*Z. physiol. Chem.* **55**, 455; *C.-B.* **1908** II, 85).

Zu S. 44, hinter Z. 3 v. o. — 3. *Als Chlorat und Perchlorat.* — Vgl. S. 138 u. 152.

III. *Bildung und Darstellung.* a) *Laboratoriumsmethoden.* — Zu S. 44, Z. 13 v. u. — Bei der Einw. von HCl auf MnO_2 wird die B. von $MnCl_3$ nachgewiesen. Es scheint auch eine chlorreichere Verb. des Mn zu existieren, doch können die früheren Angaben von Holmes (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1277; *C.-B.* **1907** II, 1727) über die Existenz des $MnCl_4$ nicht aufrecht erhalten werden. Holmes u. Manuel (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1192; *C.-B.* **1908** II, 1012).

Zu S. 45, Z. 14 v. o. — Zur Reinigung des Cl von O-Verbindungen wird es durch Hg [?] und konz. H_2SO_4 geleitet. J. v. Ferentzy (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 285).

Zu S. 46, Z. 15 v. u. — Gibt man NaCl zur Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, so enthält das Cl viel mehr O-Verbindungen als bei der gewöhnlichen Darst. J. v. Ferentzy.

Zu S. 46, Z. 8. v. u. — $PdCl_4$ liefert beim Kochen $PdCl_3$ unter Entw. von Chlor, bei weiterem Kochen $PdCl_2$. L. Wöhler u. F. Martin (*Z. anorg. Chem.* **57**, 398; *C.-B.* **1908** I, 1674).

Zu S. 46, letzte Zeile. — Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf ein Gemisch von HCl und Luft bildet sich Chlor. In geschlossenen Quarzkölbchen wurden 2.4 mg Cl bei einer Kontraktion von 7.8 % beobachtet. Herm. Thiele (*Ber.* **40**, 4914; *C.-B.* **1908** I, 509). Weigert (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 254) konnte bei seiner Versuchsanordnung keine oder eine kaum bemerkbare B. von Cl beobachten.

b) *Technische Darstellung.* — Zu S. 51, Z. 6 v. u. — Über das Gleichgewicht des Deacon-Prozesses s. auch Vogel v. Falckenstein (*Z. physik. Chem.* **59**, 313; *C.-B.* **1907** II, 363).

Zu S. 52, Z. 2 v. o. — Um beim Deacon-Verfahren die Flüchtigkeit der Kontaktsubstanz zu verringern, werden Cuprichloriddoppelsalze (z. B. $2NaCl, CuCl_2$) benutzt. Diese geben die Hälfte des Cl ab und gehen in die Cuproverbindungen über. Cupronatriumchlorid kann im Gasstrom bis 510° erhitzt werden, ohne daß eine Verflüchtigung wahrzunehmen wäre. Man kann also bei höherer Temp. arbeiten als früher und dadurch die Rk.-Geschwindigkeit erhöhen. O. Dieffenbach (*D. R.-P.* 197955 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1810). Vgl. a. ds. Handb. V, 1, 1134, 1135. [NaCl ist schon mit Wasserdampf von ca. 100° merklich flüchtig. Es müßte also

das zu verwendende Doppelchlorid eine derartige Beständigkeit haben, daß nicht der bei der Rk. gebildete Wasserdampf bei einer Temp. von 510° das NaCl nach einiger Zeit verflüchtigt. H. Ditz.] — In den Röhren des Überhitzers beim Deacon-Verfahren setzt sich ein basisches Ferrochlorid (wohl durch Sublimation) ab, scheinbar dasselbe Prod., das Liebig u. Wöhler beim Überleiten von HCl über rotglühende Eisenspäne erhielten. Werden frisch geteerte Röhren verwendet, so kann man im Kondensator Hexachlorbenzol beobachten. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 367; *C.-B.* **1908** II, 21).

Zu S. 53, Z. 6 v. o. — Zur Vermeidung der Übelstände beim Nickel- und Magnesiaverfahren sollen die Oxyde oder Oxychloride der seltenen Erden (Th, Ce, La, Di oder Y) oder ihre Mischungen verwendet werden. Whitehouse (*D. R.-P.* 202350 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1393). [Dieser Vorschlag ist eine genaue Kopie des von H. Ditz u. Margosches (*D. R.-P.* 150226 (1902); *C.-B.* **1904** I, 974) angegebenen Verfahrens (vgl. S. 52); nur daß statt von HCl als Rohmaterial von NH_4Cl ausgegangen wird. H. Ditz.]

12. *Elektrolytische Darstellung.* — Zu S. 56, Z. 7 v. o. — Über das Glockenverfahren s. auch O. Steiner (*Elektrochem. Z.* **14**, 161; *C.-B.* **1908** I, 420); A. Brochet (*Acad. des sciences*; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1117).

B. *Flüssiges Chlor.* — Zu S. 57, Z. 6 v. u. — Über die technische Darst. von fl. Chlor s. auch H. Teichmann (*Komprimierte u. verflüssigte Gase, Halle a. S.* **1908**, 104).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* A. *Gasförmiges Chlor.* — Zu S. 58, Z. 18 v. o. — Reines Chlor ist dunkelgelb. J. v. Ferentzy (*Chem. Ztg.* **32**, 285; *C.-B.* **1908** I, 1600).

Zu S. 59, Z. 6 v. o. — Die D. des Cl ist von 300° bis 1450° normal (auf Luft bezogen 2.4494). M. Pier (*Z. physik. Chem.* **62**, 385; *C.-B.* **1908** I, 2127).

Zu S. 59, Schluß von d). — Pier gibt einige experimentelle Bestt. der Abweichungen des Cl von den Gasgesetzen (zwischen 0° und 184.4°, sowie zwischen 0.0569 und 1.6960 Atm.) an und erörtert die Abhängigkeit der spez. Wärme von der DD. Die Molekularwärme von Cl kann durch die Formel: $Cv_m^{Cl_2} = 5.431 + 0.0005\ T$. wiedergegeben werden, ist demnach höher als die der zweiatomigen Gase, jedoch kleiner als der von Regnault angegebene Wert. Über 1450° fängt Cl_2 an, sich in Atome zu spalten. Das Nernst'sche Wärmetheorem gestattet, den Dissoziationsgrad annähernd anzugeben. Pier. — Die Atomwärme von Cl ($PbCl_2$) ist 4.9. Nernst u. Löwenstein. Vgl. Nernst (*Theoret. Chem. 5. Aufl.* (1907) 178). — Über die Verbrennungswärme organischer Halogen-Verbindungen s. H. Stanley Redgrove (*Chem. N.* **97**, 183; *C.-B.* **1908** I, 1915).

Zu S. 60 unter g). — Tetra- und Pentachloräthan sind gute Lösungsmittel für Cl, gegen das sie sich indifferent verhalten. Konsortium f. elektrochem. Industrie (*Chem. Ztg.* **31**, 1095; *C.-B.* **1907** II, 2090).

Zu S. 60, Z. 3 v. u. — Die EMK. von Ag | AgCl | Cl zwischen 15° und 195° ist 1.130 + 0.006(20—t); von Pb | $PbCl_2$ | Cl zwischen 60° und 155°: 1.581 + 0.0065(60—t). M. Katayama (*Z. physik. Chem.* **61**, 566; *C.-B.* **1908** I, 1512). R. Lorenz u. Katayama (*Z. physik. Chem.* **62**, 119; *C.-B.* **1908** I, 1513). — Die EMK. eines Element Ca | $CaCl_2$ | Cl-Gas (an Kohlenelektroden) ergab sich zu 3.23 Volt. Temperaturkoeffizient: 0.004 Volt per Grad. K. Arndt u. K. Willner (*Z. Elektrochem.* **14**, 216; *C.-B.* **1908** I, 1872). [S. dort auch Angaben über die Zersetzungsspannung von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$]. — Über die Chlorelektrode s. auch Lorenz u. Fox (*Z. physik. Chem.* **63**, 109, 121; *C.-B.* **1908** II, 671).

Zu S. 61, Z. 3 v. o. — Über die Zusammendrückbarkeit des Cl s. auch Th. W. Richards (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1142).

Zu S. 61, Z. 13 v. o. — Atomionisation von Cl durch α-, β- und γ-Strahlen: Kleemann (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 220; *C.-B.* **1907** II, 128).

B. *Flüssiges Chlor.* — Zu S. 61 ff. — Verflüssigung von Cl: Olszewski (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 375, 483; *C.-B.* **1908** II, 1327). — Kompressibilität von fl. Cl: A. Grüneisen (*Ann. Phys.* [4] **26**, 393; *C.-B.* **1908** II, 379). Vgl. auch Richards (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1143, 1470). — KCl in fl. Chlor bildet eine nichtleitende Lsg. J. Timmermans (*J. Chim. Phys.* **4**, 170; *C.-B.* **1906** II, 197).

V. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 63, Z. 15 v. o. — Im bestrahlten Cl (durch eine Quecksilberlampe, deren ultraviolette Strahlen durch Glas abgeblendet werden)

bilden sich Rk.-Kerne, welche die Zers. von Ozon katalytisch beschleunigen. Man könnte auch annehmen, daß sich aus Cl und Ozon im Lichte ein Zwischenprodukt bildet, welches sehr schnell zerfällt. Im Dunkeln tritt keine Zers. ein. Bei Vermehrung der Chlorkonzentration steigt die Zerfallsgeschwindigkeit, aber nicht in demselben Maße wie der Chlorgehalt. Der Lichtintensität ist sie ungefähr proportional. Die Rk. findet lediglich proportional der vom Cl absorbierten Lichtmenge statt, so daß also eine eigentliche photochemische Extinktion nicht eintritt. F. WEIGERT (*Z. Elektrochem.* **14**, 591; *C.-B.* **1908** II, 1331).

Zu S. 63, Z. 21 v. o. — Bei der Einw. von Cl auf Hydrazinsulfat wird in saurer und in alkal. Lsg. eine kleine Menge N_3H gebildet. A. W. BROWNE u. SHETTERLY (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 53; *C.-B.* **1908** I, 923).

Zu S. 63 unter 3. — Einw. von AsH_3 auf Lsgg. von Halogenen (Halogensäuren usw.): H. RECKLEBEN u. G. LOCKEMANN (*Z. anal. Chem.* **47**, 105; *C.-B.* **1908** I, 1087).

Zu S. 64 unter 5. — Reines Cl wirkt auf oxydfreie Metalle (und gefärbte Stoffe) nicht ein. J. v. FERENTZY (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 285).

Zu S. 64 unter 7. — Cl verbindet sich mit den Alkalioxyden (Rb_2O, K_2O, Na_2O) unter Lichterscheinung. RENGADE (*Compt. rend.* **144**, 753; *C.-B.* **1907** II, 16).

Zu S. 64 unter 8. — Belichtet man bei der Einw. von Cl auf C_2H_2 mit Ra- oder Röntgenstrahlen oder mit anderen künstlich erzeugten chemisch wirksamen Strahlen, so kann man Di- und Tetrachloracetylen kontinuierlich aus unreinen Gasen darstellen. J. H. LIDHOLM (*D. R.-P.* 201705 (1905); *C.-B.* **1908** II, 1071).

Zu S. 65 unter 9., Z. 10 v. u. — Über Eigenschaftsänderungen des Cl bei gewissen Abänderungen in der Darst. s. v. FERENTZY; R. FABINY (*80. Vers. d. Naturf. u. Ärzte*; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 969).

Zu S. 65, Z. 8 v. u. — Bei der Darst. von aktiviertem Cl nach KELLNER (a. a. O.) war die B. einer polymeren Modifikation nicht nachzuweisen. Wahrscheinlich wird die Aktivität durch die Beimengung von O und die B. von Ozon oder Chloroxyden erhöht. E. BRINER u. E. DURAND (*Z. Elektrochem.* **14**, 706; *C.-B.* **1908** II, 1713).

VI. *Chlor und Wasser.* A. *Chlorwasser.* — Zu S. 69, Z. 3 v. o. — Entsprechend der Einw. des Cl auf W. muß sich Wasserstofftrioxyd bilden nach: $O.O' + H^{\cdot} + OH' = H_2O_3$. Diese Verb. muß dissoziieren nach: $HOO.OH \rightleftarrows HO^{\cdot} + OOH'$. O. MUMM (*Z. physik. Chem.* **59**, 459; *C.-B.* **1907** II, 1677).

Zu S. 70, Z. 22 v. u. — Über die photochemische Zers. von Chlorwasser s. auch J. BILLITZER (*Eders Jahrbuch* **21**, (1907) 82; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) *Rep.*, 620).

VII. *Atomgewicht.* — Zu S. 73, Ende des ersten Absatzes. — At.-Gew. 35.46. INTERNAT. ATOMGEWICHTSKOMMISSION (1909). — Das berechnete abs. At.-Gew. (35.5) wird bestätigt durch die Resultate von STAS, DUMAS u. RICHARDS. G. D. HINRICHS (*Compt. rend.* **145**, 58; *C.-B.* **1907** II, 880). — Wahrscheinlichster Mittelwert: 35.457. Zur Best. des Verhältnisses H : Cl wurde H in Pd absorbiert und über K_2PtCl_6 geleitet; er entzieht diesem Cl und bildet HCl, das gewogen wird. So gef. 35.184 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.0013 (H = 1). Auf die O-Basis berechnet: 35.452 (H = 1.00762; MORLEY's Wert); 35.461 (H = 1.00787, NOYES neuerer Wert). W. A. NOYES u. H. C. P. WEBER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 13; *C.-B.* **1908** I, 924). — Die gleichen Verhältnisse wurden von EDGAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 216) nach einem anderen Verf. gemessen. Es ergab sich Cl = 35.468 aus dem Verhältnis H : Cl und Cl = 35.467 aus dem Verhältnis H : HCl.

IX. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 74, Z. 6 v. o. — Ätiologie und Prophylaxe der Chlorakne: HOLTZMANN (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 192). Vgl. auch (*Chem. Ind.* **32**, (1908) 261).

Zu S. 74, Z. 8 v. o. — Vermehrter Chlorgehalt der Nahrung steigert beim Nierenkranken die an sich schwache Chlorsekretion des Magens. W. WOLFF u. A. MARTINELLI

(*Arch. exp. Path.* **58**, 450; *C.-B.* **1908** II, 190). — Bei absolutem Chlorhunger scheint beim Hund Br das Cl vertreten zu können. Ferner findet im Blutserum eines mit Br gefütterten Tieres eine völlige Vertretung des Cl statt. M. Böninger (*Z. exp. Path.* **4**, 414; *C.-B.* **1907** II, 1539). — Wrkg. von Cl auf den Tuberkelbazillus: Moussu u. Goupil (*Compt. rend.* **145**, 1231; *C.-B.* **1908** I, 545).

X. *Analytisches.* — Zu S. 74 unter 3, B, b). — Best. von CO_2 im Elektrolytchlor: P. Philosophoff (*Chem. Ztg.* **31**, 959, 1256; *C.-B.* **1907** II, 49; **1908** I, 411).
Zu S. 74, Z. 20 v. u. — Prüfung von Cl auf O: J. v. Ferentzy.

XI. *Anwendung.* — Zu S. 74, Z. 3 v. u. — Zur Darst. von Chloral, Chloressigsäuren, CCl_4, Tetrachloräthan, Phosgen, chlorierten Benzol- und Naphthalinderivaten und chlorhaltigen Farbstoffen. Vgl. F. Ullmann (*Chem. Ind.* **31**, 405; *C.-B.* **1908** II, 834). — Aus C_2H_2 und Cl werden Chlorderivate des Äthans und Äthylens dargestellt, wie: Acetylentetrachlorid, Dichloräthylen (sym.), Trichloräthylen, Perchloräthylen, Tetrachloräthan (sym.), Pentachloräthan und das feste Hexachloräthan. Die Verbb. sind sämtlich unentzündlich und bieten keine Explosionsgefahr. Konsortium f. elektrochem. Ind. (*Chem. Ztg.* **31**, 1095; *C.-B.* **1907** II, 2090.) Acetylentetrachlorid und seine Derivate als Lösungs- und Extraktionsmittel: Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 256). — Chlorwasser ist ein bequemes und einfaches Bleichmittel, besonders für Paraffinschnitte auf dem Objektträger. P. Meyer (*Z. wiss. Mikrosk.* **24**, 253; *C.-B.* **1908** I, 1740).

CHLORWASSERSTOFF.

I. *Vorkommen.* — Zu S. 75, Z. 4 von Abschnitt I. — Bei der jüngsten Ätnaeruption wurden HCl-Fumarolen beobachtet von A. Lacroix (*Compt. rend.* **147**, 161; *C.-B.* **1908** II, 979). — In den Emanationen des Vesuvs wurde HCl auch von Matteucci (*Compt. rend.* **129**, (1899) 65) beobachtet.
Zu S. 75, Z. 2 v. u. im Abschnitt I. — Der durchschnittliche Gehalt an HCl im menschlichen Magensaft beträgt i. M. 4.026 %. P. Sommerfeld (*Biochem. Z.* **9**, 352; *C.-B.* **1908** I, 1940). — Über die verschiedenen Hypothesen zur Erklärung der B. von HCl im Magensaft vgl. Bunge (*Lehrb. physiol. u. pathol. Chem.* **1889**, 146); Hammersten (*Physiol. Chem.* **1907**, 364).

II. *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 76, Z. 9 v. o. — Füllt man ein Reagensrohr mit Cl und H und überdeckt es mit einem Lampenzylinder, so ruft Magnesiumblitzlicht keine Explosion hervor. Diese tritt aber ein, wenn man den roten Zylinder durch ein blaues Glas ersetzt. H. Sommerlad (*Z. physik. chem. Unterr.* **21**, 114; *C.-B.* **1908** I, 1665). — Die Heftigkeit der Explosion von Chlorknallgas wird durch den Einfluß der stillen Entladung nicht gefördert, es zeigt sich aber bei einem völlig trockenen Gemisch eine vermehrte B. von HCl. H. Fassbender (*Z. physik. Chem.* **62**, 743; *C.-B.* **1908** II, 568).
Zu S. 78, Z. 7 v. o. — Verbrennt man in einem besonderen Brennersystem Cl in H, so ist die Ausbeute an HCl, auf H bezogen, quantitativ. M. G. Levi u. Migliorini (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 122; *C.-B.* **1907** II, 1585).

Zu S. 78, Z. 12 v. o. — Einw. von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas beschleunigt die Rk.-Geschwindigkeit sehr deutlich. Jorissen u. Ringer (*Arch. néerland.* [2] **12**, 157; *C.-B.* **1907** II, 287).

Zu S. 78, Z. 20 v. u. — Bei der langsamen Vereinigung von Cl und H in der Wärme ist der kinetische Verlauf der B. von HCl sehr kompliziert. Die Verss. über die langsame B. im Dunkeln lassen sich für die Auffindung einer Beziehung zwischen Rk.-Geschwindigkeit und freier Energie nicht verwerten. H. Sirk (*Z. physik. Chem.* **61**, 545; *C.-B.* **1908** I, 1520).

Zu S. 79, Z. 28 v. o. — Die bei der Einw. von schwachen Säuren (CO_2, Essigsäure) auf konz. Chlorid-Lösungen bei Ggw. von Methylorange angegebenen Beobachtungen von Szyskowski (*Z. physik. Chem.* **58**, 420; *C.-B.* **1907** I, 1304) lassen sich, worauf auch schon H. Ditz (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 833, 844, 857) in einem speziellen Falle bei in W. unlös-

lichen Säuren hingewiesen hatte, einfacher erklären, durch die Annahme der B. von HCl. V. H. VELEY (*Z. physik. Chem.* **61**, 464; *C.-B.* **1908** I, 1132). S. auch H. DITZ (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, (1908) 343). Vgl. ferner ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 197); H. EULER (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 626).

Zu S. 80, Z. 11 v. o. — Apparat zur Darst. von HCl aus NH_4Cl und H_2SO_4: BECKMANN u. LOCKEMANN (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 385).

Zu S. 80, Z. 10 v. u. — Über die Darst. von HCl aus NaCl und $NaHSO_4$ vgl. TH. MEYER (*Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure, Halle a. S.* **1907**, 60). — Zur Darst. von trocknem HCl läßt man in heißflüssiges $NaHSO_4$ Schwefelsäure von mindestens 90% H_2SO_4 in dem der eingetragenen NaCl-Menge entsprechenden Verhältnis einfließen, während die der Neubildung entsprechende Menge $NaHSO_4$ von einer anderen Stelle ausfließt. TH. MEYER (*D. R.-P.* 186398 (1906); *C.-B.* **1907** II, 758).

Zu S. 81, Z. 32 v. o. — O. DIEFFENBACH u. W. MOLDENHAUER (*D. R.-P.* 203080 (1906); *C.-B.* **1908** II, 1654) wollen ohne Überleiten von Wasserdampf eine nahezu vollkommene Zers. des MgOHCl in MgO und HCl erreichen und somit einen hochprozentigen fast wasserfreien HCl erzielen. Bei etwa 750° geht die Zers. fast nur nach: 2MgOHCl = MgO + HCl vor sich, sodaß man die M. schnell und ohne erhebliche Störung des Gleichgewichtes der zunächst entwickelten Gase auf diese Temp. bringen muß. Das Verf. wird am besten in besonders niedrigen Muffeln ausgeführt, die bereits vor dem Einbringen des zu zersetzenden Materials auf hohe Temp. (800° bis 900° und mehr) geheizt werden.

Zu S. 81, Z. 36 v. o. — Das als Nebenprodukt vielfach erhaltene $CaCl_2$ wird mit H_2SiFl_6 erwärmt, wobei HCl entweicht. Das $CaSiFl_6$ wird dann durch Erhitzen in $CaFl_2$ und $SiFl_4$ gespalten. C. SCHOLLMEYER (*D. R.-P.* 191830 (1907); *C.-B.* **1908** I, 314).

Zu S. 81, Z. 9 v. u. — Als Nebenprodukt bei der Darst. von aromatischen Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze soll HCl gewonnen werden, indem man die H_2SO_4-haltigen Sulfurierungsgemische mit KCl oder NaCl neutralisiert. W. MIERSCH (*D. R.-P.* 199959 (1906); *C.-B.* **1908** II, 462). — Über die Darst. von HCl aus Cl und H s. J. L. ROBERTS (*D. R.-P.* 194947 (1905); *Chem. Ind.* **31**, (1908) 173).

Zu S. 83, Z. 6 v. o. — Damit das Öl nicht durch Aufnahme von Cl seine reinigende Wrkg. verliert, werden die zu reinigenden Gase vorher abgekühlt. VEREIN. CHEM. FABRIKEN (*D. R.-P.* 184325 (1906); 195437 (1906); *C.-B.* **1907** II, 652; **1908** I, 1108). — Reinigung von HCl: HASENBACH (*Am. P.* 862906; *Chem. Ztg.* **30**, (1907) *Rep.*, 454). — Darst. von reinem HCl: SKINNER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 94). — Über Salzsäure-Tourills *D. R.-P.* 106023, und Schleuderapparat zum Reinigen gasförmiger HCl, *D. R.-P.* 183097 (vgl. *C.-B.* **1900** I, 636 und **1907** II, 651) s. R. CELLARIUS (*Z. angew. Chem.* **21**, 104; *C.-B.* **1908** I, 993).

Zu S. 83, Z. 14 v. o. — Zur Entfernung von H_2SO_4 läßt man die rohe HCl in konstantem reguliertem Strom in sd. H_2SO_4 einlaufen. DE HAËN (*D. R.-P.* 121886 (1900)).

III. *Physikalische Eigenschaften.* A. *Gasförmiger Chlorwasserstoff.* — Zu S. 83; Z. 18 v. u. — Das Gewicht des Normalliters HCl ist 1.6398 g. Auf O = 1 bezogen ist HCl = 1.1475. Die Genauigkeit ist $^1/_{10000}$ vom ermittelten Werte. PH. A. GUYE (*Arch. phys. nat.* [4] **24**, 34; *C.-B.* **1907** II, 1205). S. auch GUYE (*Compt. rend.* **144**, 1360; *C.-B.* **1907** II, 1298). — 1 l HCl wiegt bei 0° 760 mm (für den 40. Breitegrad) 1.6397 g. R. WHYTLAW GRAY (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 119; *C.-B.* **1906** II, 372).

Zu S. 84, Z. 24 v. o. — Nitrobenzol wirkt trotz der hohen Dissoziationskonstanten nicht dissoziierend. Die mol. Leitfähigkeit des HCl in Nitrobenzol ist äußerst gering und wächst mit zunehmender Verdünnung trotz der gleichzeitig wachsenden Assoziation. HCl zeigt in trockenem Nitrobenzol bzw. Benzol bei großer Verdünnung etwa 5- bzw. 2.8-faches Mol.-Gew. Das Verhalten in Benzol ist im allgemeinen analog wie in Nitrobenzol. BECKMANN u. LOCKEMANN (*Z. physik. Chem.* **60**, 385; *C.-B.* **1907** II, 1583). — Leitfähigkeit von HCl in Pyridin s. HANTZSCH u. CALDWELL (*Z. physik. Chem.* **61**, 227; *C.-B.* **1908** I, 261).

B. *Flüssiger Chlorwasserstoff.* — Auf S. 85, Z. 10 v. u. soll es heißen: — Aus der D. wurde das Molekularvolumen beim Sdp. zu 30.8 (statt 25.3) berechnet.

Zu S. 86, Z. 24 v. u. — Die Verdampfungswärme für fl. HCl ist 14.9×10^{10} Ergs in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. ELLIOT u. MC INTOSH (*J. Phys. Chem.* **12**, 163; *C.-B.* **1908** II, 570).

Zu S. 87, Z. 5 v. o. — Zwischen -87^0 und -93^0 leiten in fl. HCl (und HBr) gut: Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure (diese drei besser als in W.), Propionsäure, m- und p-Toluolsäure, Salicylsäure. Nur in HCl leiten: Ameisensäure, Maleinsäure, Orthophthalsäure, Zimtsäure. Die mehrbasischen Säuren geben mit Ausnahme der Malein- und Fumarsäure keine leitenden Lösungen. ARCHIBALD (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1416; *C.-B.* **1907** II, 1832).

D. *Wässerige Chlorwasserstoffsäure.* — Zu S. 89, Z. 7 v. u. — *Temp. des Dichtemaximums und Ausdehnungskoeffizient von wss. HCl-Lsgg. nach* N. TSCHERNAJA (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 518; *C.-B.* **1908** II, 484):

Mole HCl pro 1000 g Wasser	0.41	0.94	1.71	2.01	2.99
Temp. des Dichtemaximums	$+1.19^0$	-2.26^0	-10.64^0	-14.45^0	-26.25^0
Ausdehnungskoeff. bei 20^0	0.00021	0.00023^0	0.00025	0.00025	

Zu S. 93, Z. 30 v. u. — Konstante bei der B. von Äthylchlorid aus A. und HCl: A. KAILAN (*Monatsh.* **28**, 559; *C.-B.* **1907** II, 1153).

Zu S. 94, Z. 4 v. o. — Das maximale Leitungsvermögen ist viel geringer als früher angenommen wurde. P. BOGDAN (*Z. Elektrochem.* **13**, 596; *C.-B.* **1907** II, 1304). Der Ansicht von BOGDAN, daß HCl in verd. Lsg. dem OSTWALD'schen Gesetz folgt, wird von F. KOHLRAUSCH (*Z. Elektrochem.* **13**, 645; *C.-B.* **1907** II, 1585) widersprochen. — Über die Leitfähigkeit von HCl in wss. Lsg. s. auch G. BOIZARD (*Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, 433; *C.-B.* **1908** I, 1915); H. C. JONES u. PEARCE (*Am. Chem. J.* **38**, 683; *C.-B.* **1908** I, 586); A. A. NOYES (u. MELCHER, COOPER, EASTMANN u. YOGORO KATO) (*J. Chim. Phys.* **6**, 505; *C.-B.* **1908** II, 1323).

Zu S. 94, Z. 7 v. o. — Die Überführungszahl des Cl in hochverd. HCl bei 18^0 beträgt wahrscheinlich mindestens 0.170. K. DRUCKER u. B. KRŠNJAVI (*Z. physik. Chem.* **62**, 731; *C.-B.* **1908** II, 754). Vgl. a. die Widersprüche bei JAHN u. BOGDAN (*Z. physik. Chem.* **37**, 707; *C.-B.* **1901** II, 4555) und bei NOYES u. SAMMET (*Z. physik. Chem.* **43**, 49; *C.-B.* **1903** I, 912). S. auch NOYES u. KATO (*Z. physik. Chem.* **62**, 420; *C.-B.* **1908** II, 1846). — Über die Überführungszahl von HCl vgl. auch E. DOUMER (*Compt. rend.* **146**, 894; *C.-B.* **1908** I, 2078).

Zu S. 95, Z. 23 v. o. — Diffusionsgeschwindigkeit von HCl: J. C. GRAHAM (*Z. physik. Chem.* **59**, 691; *C.-B.* **1907** II, 1473).

IV. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 97, Z. 8 v. u. — An der Elektrolyse von wss. HCl beteiligt sich primär auch das Lösungswasser. Bei Platinelektroden tritt an der Anode neben Cl stets O auf; an Ag- und Hg-Anoden, welche Cl binden, steigt die Ausbeute an Sauerstoff. E. DOUMER (*Compt. rend.* **146**, 329; *C.-B.* **1908** I, 1251). Etwa $^2/_3$ des entwickelten H stammen aus dem W. und nur $^1/_3$ aus HCl. DOUMER (*Compt. rend.* **146**, 687; *C.-B.* **1908** I, 1599). S. a. DOUMER (*Compt. rend.* **146**, (1908) 894). — Demgegenüber wird darauf hingewiesen, daß nur Cl' und H˙ die Leitfähigkeit bedingen, während H˙ und OH' des W. keinen merklichen Anteil haben. TH. GUILLOZ (*Compt. rend.* **146**, 581; *C.-B.* **1908** I, 1520). — Apparat zur quantitativen Elektrolyse wss. HCl: J. B. LEVIS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 615; *C.-B.* **1908** I, 1869).

Zu S. 98, Z. 15 v. o. — Unter dem Einfluß der Radiumemanation tritt das Gleichgewicht ein: $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$. W. RAMSAY (*Pharm. Post* **41**, 371, 379; *C.-B.* **1908** I, 1913; *Arch. phys. nat.* [4] **26**, 237; *Monit. scient.* [4] **22** II, 641; *Rev. gén. Chim. pure appl.* **11**, 356; *C.-B.* **1908** II, 1477). S. a. CAMERON u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **93**, 966; *C.-B.* **1908** II, 1852).

Zu S. 99, Z. 4 v. o. — Über die B. von HOCl bei der Oxydation von HCl durch $KMnO_4$ vgl. S. 420 bei HOCl. S. a. SKRABAL (*Die induzierten Reaktionen*, *Stuttgart* **1908**, 350).

Zu S. 99, Z. 7 v. u. — In Ggw. von Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Phenol, Rohrzucker, Formaldehyd, Trioxymethylen, Chloroform, Chloralhydrat werden meßbare Mengen von Au durch konz. HCl, D. 1.19, gelöst; sehr langsam bei gewöhnlicher, schneller und reichlicher bei höherer Temp. Au muß feinpulvrig, am besten durch $FeSO_4$ gefällt sein. N. AWERKIEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 840; *C.-B.* **1908** II, 1566).

Zu S. 99, letzte Zeile. — Löslichkeit von Fe_2O_3: CAMERON u. ROBINSON (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 690; *C.-B.* **1908** I, 1254). — Pd_2O_3 löst sich leicht unter Entw. von Cl in HCl. Bei starker Kühlung entsteht eine braune, leicht zersetzliche Lsg. von $PdCl_3$. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **57**, 398; *C.-B.* **1908** I, 1674).

Zu S. 100, Z. 1 v. o. — $BaCl_2$ ist in viel konz. HCl unl. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **46**, 313; *C.-B.* **1907** II, 1308). — Die Ausfällung von Chloriden aus Lsgg. durch A. und HCl bzw. die Löslichkeiten von NaCl, KCl, NH_4Cl, KJ, KBr in Mischungen von W. und HCl (und von W. und A.) bei 25° wurden von ARMSTRONG, EYRE, HUSSEY u. PADDISON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 564; *C.-B.* **1907** II, 1471) bestimmt.

Zu S. 100 unter 13. — Addition von HCl-Gas an feste Basen s. HANTZSCH u. WIEGNER (*Z. physik. Chem.* **61**, 475; *C.-B.* **1908** I, 1131). Vgl. auch HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **48**, 289; *C.-B.* **1904** II, 280).

V. *Untersuchung der Salzsäure.* — Zu S. 102, Z. 18 v. u. — Nachweis von freiem HCl im Magensaft: F. A. STEENSMA (*Biochem. Z.* **8**, 210; *C.-B.* **1908** I, 1488).

VI. *Anwendung.* — Zu S. 102, Z. 9 v. u. — Darst. von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmigem HCl: BOEHRINGER u. SÖHNE (*D. R.-P.* 197308 (1906); 197309 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1655).

Zu S. 103, Z. 2 v. o. — Darst. von n.-Salzsäure mittels HCl-Gas: H. REBENSTORFF (*Chem. Ztg.* **32**, 99; *C.-B.* **1908** I, 761).

VII. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 103, Z. 21 v. o. — Wrkg. von HCl auf die Fermentsekretion des Magens und der Bauchspeicheldrüse: R. EHRMANN u. R. LEDERER (*Berl. klin. Wchschr.* **45**, 1450; *C.-B.* **1908** II, 1274). — Der Mageninhalt krebskranker Tiere (Mäuse, Ratten) ist an physiologisch aktiver HCl reicher als der normaler Tiere. S. MONCKTON COPEMAN u. H. WILSON HAKE (*Proc. Roy. Soc.* [B] **80**, 444; *C.-B.* **1908** II, 1889).

VIII. *Chloride.* — Zu S. 103, einzuschalten vor Z. 27 v. u. — *Ältere Literatur:* VAL. ROSE (*Ann. Gehl.* **6**, 22). — GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* **2**, 94). — H. DAVY (*Gilb.* **39**, (1808) 43). — J. DAVY (*Schw.* **10**, (1814) 311). — A. VOGEL (*Schw.* **32**, (1521) 51).

A. *Normale Chloride.* b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 104 unter 4. — Läßt man gasförmigen HCl auf eine konz. eisenhaltige Lsg. von $AlCl_3$ wirken, so fällt reines $AlCl_3$ aus, $FeCl_3$ bleibt in Lsg. W. SPRING (*Arch. phys. nat.* [4] **25**, 217; *C.-B.* **1908** I, 1739).

Zu S. 105 unter 11. — Durch Einw. eines mit S_2Cl_2-Dämpfen beladenen Chlorstroms auf die entsprechenden Oxyde wurden die Chloride von Zr, Be, Ti, Yb, La, Ce, Europium, Gd, Tb, Dysprosium dargestellt; auch die Oxychloride GdOCl und DyOCl wurden dargestellt. E. BOURION (*Compt. rend.* **145**, 62; *C.-B.* **1907** II, 880). S. auch BOURION (*Compt. rend.* **146**, 1102; *C.-B.* **1908** II, 201). — Aus TeO_2 und überschüssigem S_2Cl_2 entsteht $TeCl_4$; durch Einw. von $SOCl_2$ bzw. SO_2Cl_2 auf TeO_2 oder Tellur $TeCl_2$ und $TeCl_4$. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 737; *C.-B.* **1908** II, 665).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 106 unter c). — In geschmolzenem $SbCl_3$ sind ll.: KCl, NH_4Cl, RbCl, TlCl, $HgCl_2$; unl.: LiCl, NaCl, AgCl, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, HgCl und die Chloride der alkal. Erden. Es wurde die äquivalente Leitfähigkeit der Lsgg. einer Reihe von Chloriden in $SbCl_3$ bestimmt. KLEMENSIEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 485; *C.-B.* **1908** II, 1850). — Die spez. Leitfähigkeiten der geschmolzenen Chloride sind bei gleicher Temp. größer als die der Bromide, und diese größer als die der Jodide. K. ARNDT (*Z. Elektrochem.* **13**, 509; *C.-B.* **1907** II, 1045); K. ARNDT u. A. GESSLER (*Z. Elektrochem.* **14**, 662; *C.-B.* **1908** II, 1405). — Löslichkeit von NaCl, KCl, NH_4Cl in Mischungen von W. und A. bei 25°: H. E. ARMSTRONG (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 564; *C.-B.* **1907** II, 1471). — Löslichkeit von $CaSO_4$ in wss. NaCl: CAMERON (*J. Phys. Chem.* **11**, 495; *C.-B.* **1907** II, 1892); von $Ca(OH)_2$ und $BaCO_3$ in wss. KCl: KERNOT, D'AGOSTINO u. PELLEGRINO (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 532; *C.-B.* **1908** II, 563). — Die Diffusionsgeschwindigkeiten von KCl, KBr und KJ sind fast identisch. VANZETTI (*Atti dei Linc.* [5] **16** II, 696; *C.-B.* **1908** I, 587). — Formulierung von Mercurochlorid (-bromid, -jodid), Cuprochlorid, Chloriden des Tl und der

Alkalien (nach Versuchen von E. JUNKER): E. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **55**, 175; *C.-B.* **1907** II, 1223).

e) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 108 unter 3. — Elektrolyse von festem KCl und seines eutektischen Gemisches mit NaCl: HABER (u. BIRSTEIN) (*Ann. Phys.* [4] **26**, 927; *C.-B.* **1908** II, 1226).

Zu S. 109 f. unter 5. — Beim Auflösen von KCl (KBr und KJ) in geschmolzenem $AgNO_3$ tritt Wechselwirkung ein, sodaß die homogene Schmelze sich allmählich in zwei Schichten trennt, von denen die untere aus reinem Silberhalogenid besteht. Die Rk. verläuft vollständig, weil das Silberhalogenid in den Alkalinitraten unl. ist und aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden wird. J. KABLUKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1907) 355; **39**, 914; *C.-B.* **1908** I, 105). — Jedes beliebige Quecksilberhalogenid ist durch die zwei anderen Halogene zerlegbar. (Nur $HgBr_2$ und Jod machen eine Ausnahme.) SCHUYTEN (*Chem. Ztg.* **31**, 1135; *C.-B.* **1908** I, 443). — Wrkg. von Chloriden (Bromiden und Jodiden) auf kolloidale Silber-Lsgg.: WOUDSTRA (*Z. physik. Chem.* **61**, 607; *C.-B.* **1908** I, 2004); LOTTERMOSER (*Z. physik. Chem.* **62**, 284; *C.-B.* **1908** I, 2004). — Die Wrkg. von Halogenüberträgern ($FeCl_3$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ usw.) auf aromatische Kohlenwasserstoffe beruht auf einer primären Spaltung der Metallisalze in Metallosalze und freies Halogen, welches seinerseits mit dem Kohlenwasserstoff reagiert. (Ebenso werden die freien Halogene unter dem Einflusse des Lichtes in einen positiven und in einen negativen Bestandteil aufgespalten.) W. D. BANCROFT (*J. Phys. Chem.* **12**, 209; *C.-B.* **1908** II, 1081).

C. *Doppelchloride.* — Zu S. 115, Z. 6 v. o. — Alkalidoppelchloride des Zn: F. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **59**, 56; *C.-B.* **1908** I, 847); des Cd: E. BIRON u. AFANASJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 70; *C.-B.* **1908** I, 1449); Doppelsalz von NH_4Cl mit $HgCl_2$: MEERBURG (*Chem. Weekbl.* **5**, 429; *Z. anorg. Chem.* **59**, 136; *C.-B.* **1908** II, 762); Cuproammoniumhalide: S. J. LLOYD (*J. Phys. Chem.* **12**, 398; *C.-B.* **1908** II, 1336); Platindoppelchloride: S. H. Cl. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 94; *C.-B.* **1908** II, 1337); Alkalichloroiridate und -chloroiridite: DELÉPINE (*Compt. rend.* **146**, 1267; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 901; *C.-B.* **1908** II, 291, 1337); Darst. von Alkalichloroiriditen: VEZÈS (*Compt. rend.* **146**, 1392; *C.-B.* **1908** II, 389); Darst. von K_2PdCl_4, K_2PdCl_6, Rb_2PdCl_5, Cs_2PdCl_5: L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **57**, 398; *C.-B.* **1908** I, 1674); Chlorosalze des Rh: A. GUTBIER u. A. HÜTTLINGER (*Ber.* **41**, 210; *C.-B.* **1908** I, 931); Thallodoppelchloride: P. BARTECZKO (*Dissert., Bern* **1909**).

S. ferner R. F. WEINLAND u. C. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 246) über Halogendoppelsalze des fünfwertigen Sb; WEINLAND u. H. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 37) über chlorierte Antimonate und Metachlorantimonsäure; WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81) über chlorierte (und bromierte) Molybdate und einige ihnen zugrunde liegende Säuren; WEINLAND u. H. SCHMID (*Ber.* **38**, (1905) 1080) über Halogendoppelsalze des vierwertigen Sb; WEINLAND u. FRIEDRICH (*Ber.* **38**, (1905) 3784), WEINLAND u. FIEDERER (*Ber.* **39**, (1906) 4042), **40**, (1907) 2090) über Doppelsalze des Chromoxychlorids $\overset{V}{Cr}OCl_3$; WEINLAND u. L. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 223) über chlorierte (und bromierte) Niobate und über chlorierte Tantalate.

D. *Additionsverbindungen.* — Zu S. 115, Z. 20 v. o. — B. basischer Oxychloride des Hg: M. DUSKELSKI (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 988; *C.-B.* **1908** I, 798); Konstitution basischer Halogenide: A. WERNER (*Ber.* **40**, 4441; *C.-B.* **1908** I, 10). — TiNCl: O. RUFF u. F. EISNER (*Ber.* **41**, 2250; *C.-B.* **1908** II, 490). — N_4S_4 bildet mit $TiCl_4$, $SbCl_5$ und $SnCl_4$ schön gefärbte Additionsprodukte. H. WÖLBLING (*Z. anorg. Chem.* **57**, 281; *C.-B.* **1908** I, 1520).

E. *Analytisches.* — Zu S. 116, Z. 29 v. o. — Absorptionsrohr bei der jodometrischen Chlorbestimmung: PERMAN (*Chem. N.* **93**, 213; *C.-B.* **1906** II, 389).

Zu S. 116, Z. 30 v. o. — Elektrolytische Best. von Cl: CUTCHEON JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1445; *C.-B.* **1907** II, 2074); CUTCHEON JR. u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1460; *C.-B.* **1907** II, 2076). S. auch G. VORTMANN (*Monatsh.* **15**, (1894) 280; **16**, (1895) 674); SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 890); MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1124); WITHROW (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1350); HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 447).

Zu S. 116 unter II, 4, a). — Best. des Cl im Trinkwasser: J. v. d. BOSS (*Pharm. Weekbl.* **44**, 1425; *C.-B.* **1908** I, 554).

Zu S. 116 unter II, 4, b). — Best. des Halogens im $HgCl_2$ (und $HgBr_2$): M. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 271; *C.-B.* **1908** II, 1125).

Zu S. 116 unter II, 4, c). — Best. von Cl (Br, J) in organischen Verbb.: H. BAUBIGNY (*Compt. rend.* **146**, 931; *C.-B.* **1908** I, 2111); F. JEAN (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **10**, 419; *C.-B.* **1908** I, 559); E. J. VIRGIN (*Ark. Kem. Min.* **3**, (1908) 112; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 562).

Zu S. 117, Z. 3 v. o. — Best. von Chloriden (und Bromiden) bei Ggw. von Sulfocyanaten: ROSANOFF u. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1467; *C.-B.* **1907** II, 2076). — Best. des Gesamtstickstoffs einschließlich der Nitrate bei Ggw. von Chloriden: W. D. RICHARDSON (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 421; *C.-B.* **1908** I, 1573).

CHLOR UND SAUERSTOFF.

B. *Unterchlorige Säure.* I. *Bildung.* — Zu S. 120, Z. 2 v. u. — $CaCO_3$ wird durch k. Chlorwasser zers., nach der Gleichung von WILLIAMSON: $CaCO_3 + 2Cl_2 + H_2O = CaCl_2 + 2HOCl + CO_2$, bis 1 T. $CaCO_3$ in 30 T. W. gelöst ist. Weiterhin entstehen $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$ und $Ca(OCl)_2$ neben HOCl, bis 50% $CaCl_2$ erreicht sind. Dann ist $CaCO_3$ unl. in Chlorwasser. Kocht man Chlorwasser mit suspendiertem $CaCO_3$, so entwickelt sich O unter B. von $CaCl_2$ und $Ca(ClO_3)_2$. A. RICHARDSON (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 118; *J. Chem. Soc.* **93**, 280; *C.-B.* **1907** II, 374; **1908** I, 1602).

Zu S. 121 unter 8. — Bei der induzierten Rk. HCl-$KMnO_4$ durch Oxalsäure-$KMnO_4$ tritt vor Beginn und während des Fortschrittes der Entfärbung des $KMnO_4$ der Geruch nach HOCl auf. BAXTER u. ZANETTI (*Am. Chem. J.* **33**, (1905) 500). S. auch GOOCH u. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1889) 185). Nach BAXTER u. FREVERT (*Am. Chem. J.* **34**, (1906) 109) ist auch bei der induzierten HCl-Oxydation durch $KMnO_4$ bei Ggw. von Ferrosalz das Reaktionsprodukt HOCl. Vgl. auch A. SKRABAL (*Die induzierten Reaktionen, Stuttgart* **1908**, S. 350).

VI. *Hypochlorite.* — Zu S. 125 unter 2. — Beim Einleiten von Cl in Kalkmilch, bis die D. der filtrierten Lsg. größer wird als 1.15, fallen zunächst Kristalle von Verbb. von $Ca(OCl)_2$ mit $Ca(OH)_2$ aus. ($2Ca(OH)_2,Ca(OCl)_2$ und $4Ca(OH)_2,Ca(OCl)_2$ wurden isoliert); diese zers. sich später wieder, und man kann die Konzentration der Chlorkalk-Lsgg. so weit treiben, daß das reine kristallisierte $Ca(OCl)_2$ direkt oder durch Zusatz eines ll. Salzes, z. B. $CaCl_2$, ausfällt. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 195896 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1109; vgl. a. *D. R.-P.* 188524 (1906)).

Zu S. 126, Ende von a, 3. — Elektrolytische Darst. von Hypochlorit: W. P. DIGBY (*D.R.-P.* 186455; *C.-B.* **1907** II, 1279); BEELTZER (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **1908**, 220; *C.-B.* **1908** II, 355). — KELLNER'sches Verfahren der elektrolytischen Bleiche: N. KESTNER (*Protok. d. St. Petersb. Polytechn. Ver.* **1908**, 22; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 596).

Zu S. 129, Ende von Abschnitt 3. — Braune Glasflaschen, in welchen die Lsg. von Eau de Javelle aufbewahrt wird, zeigen nach einiger Zeit Risse; gewöhnliches grünes Glas ist beständig. M. SAUER (*Pharm. Ztg.* **52**, 954; *C.-B.* **1908** II, 155). S. auch KUNZE, KLUT u. RADANT (*Pharm. Ztg.* **52**, 972; *C.-B.* **1908** I, 666).

Zu S. 130, Ende von Abschnitt 4. — Wenn elektrolytisch hergestellte NaOCl-Lsgg. schneller als die aus fl. Cl und NaOH bereiteten und als Chlorkalklaugen bleichen, so ist dies auf den geringen Alkaligehalt der elektrolytischen Fll. zurückzuführen. C. G. SCHWALBE (*79. Vers. d. Naturf. u. Ärzte*; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 940). — Einfluß der elektrolytischen Bleichlaugen gegen Farbstoffe synthetischer Herkunft und tierischen Ursprungs: H. PUSCH (*C.-B. Bakteriol.* **46** I, 520; *C.-B.* **1908** II, 1787). — Rk. zwischen NaOCl und Harnstoff: LAMPLOUGH (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 29; *C.-B.* **1908** II, 132); zwischen Carbamiden und Hypochloriten: P. SCHESTAKOFF u. W. KIND (*Russ. phys. Ges.*; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 622).

Zu S. 130 unter c). — Desinfektion von Abwässern mit Chlorkalk: KRANEPUHL, KURPJUWEIT (*Mitt. Prüfungsanst. Wasservers. u. Abwasserbeseit.* **1907**, 149, 162; *C.-B.* **1907** II, 1646); H. PUSCH.

Zu S. 131, Z. 2 v. o. — Verhalten von elektrolytischen Bleichlaugen gegen verschiedene Keime, Sporen usw.: H. PUSCH.

Zu S. 131 unter VII, b, II. — Best. von Karbonaten im Chlorkalk und in Bleichlaugen: P. Philosophoff (*Chem. Ztg.* **31**, 959; *C.-B.* **1907** II, 1549).

D. *Chlordioxyd.* I. *Bildung.* — Zu S. 134, Z. 3 von Abschnitt B. — $HClO_3$ wird durch Vanadinsäure zu ClO_2 reduziert. R. Luther (*Z. Elektrochem.* **13**, 437; *C.-B.* **1907** II, 663).

E. *Chlorsäure.* IV. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 141, Z. 4 v. o. — Anilin wird bei Ggw. von Mineralsäuren zu Anilinschwarz oxydiert, bei Ggw. von Essigsäure sehr wenig angegriffen. Ostrogovich u. Silbermann (*Bulet. Soc. Stiinte din Bucuresci* **16**, 120; *C.-B.* **1908** I, 266).

VII. *Chlorate.* — Zu S. 142, Z. 21 v. o. — Über die Chloratbildung siehe auch J. Melville (*Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen, Leipzig* **1901**); A. Skrabal (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **106**, (1907) 278).

Zu S. 143, Z. 19 v. o. — Bei der elektrolytischen Darst. von Chlorat (und Perchlorat) unter Zusatz von Chromat werden zur Erhaltung der Neutralität der Lsg. die Chloride solcher Metalle (Mg,Pb) in Anwendung gebracht, die durch Alkalien gefällt werden. Couleru (*D. R.-P.* 195639 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1108).

Zu S. 143, Z. 10 v. u. — Die Wasserzersetzungsverluste werden durch Zusatz von HBr zum Elektrolyten sehr stark herabgesetzt, da die Umsetzungsgeschwindigkeit von Hypochlorit zu Chlorat bei Ggw. von HBr sehr viel größer als bei Ggw. von anderen Halogenwasserstoffsäuren ist. F. Ratig (*D. R.-P.* 190626 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1954).

Zu S. 144, Z. 3 v. o. — NiO und CoO verhindern bei der diaphragmenlosen Elektrolyse die B. des Chlorats durch Zerstörung des Hypochlorits, während auf das letztere die Oxyde des Zn, Al, Cr wirkungslos sind. An Stelle der gebräuchlichen Nickelelektroden werden daher Zinkelektroden (die natürlich für saure Elektrolyten nicht anwendbar sind) empfohlen. A. Brochet (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 532; *C.-B.* **1908** II, 16). — Über die kathodische Reduktion von Chlorat s. F. Weigert (*Z. physik. Chem.* **60**, 513; *C.-B.* **1907** II, 1723).

Zu S. 144, Z. 2 v. u. — Über die Elektrolyse von Alkalichloriden s. auch F. Ratig (*D. R.-P.* 202500 (1906); *C.-B.* **1908** II, 1652); R. v. Hasslinger (*D. R.-P.* 202562 (1908); *C.-B.* **1908** II, 1653); E. Briner (*J. Chim. Phys.* **5**, 398; *C.-B.* **1907** II, 1306); Baekeland (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 746; *C.-B.* **1907** II, 1370); Lukens u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1455; *C.-B.* **1907** II, 2075) (Halogenide der alkalischen Erdmetalle); J. Billitzer (*D. R.-P.* 191234 (1906); *C.-B.* **1908** I, 318) (ununterbrochene Zirkulation des Elektrolyten aus dem Anoden- nach dem Kathodenraum).

Zu S. 144, vor Z. 2 v. u. — Hier einzuschalten:

a[1]) *Verunreinigungen der Handelschlorate.* — In Handelschloraten konnte nie Hypochlorit oder Chlorid nachgewiesen werden. Es sind daher die Angaben von Gartenmeister (*Chem. Ztg.* **31**, 174; *C.-B.* **1907** I, 1565) und Couleru (*Chem. Ztg.* **31**, 217; *C.-B.* **1907** I, 1566) über die Verunreinigungen des $KClO_3$ (vgl. auch S. 145) gegenstandslos. Carlson u. Gelhaar (*Chem. Ztg.* **32**, 604; *C.-B.* **1908** II, 443). S. auch R. Gartenmeister (*Chem. Ztg.* **32**, 677; *C.-B.* **1908** II, 827). — Das elektrolytisch dargestellte $KClO_3$ enthält häufig $KClO_4$, das bei Verwendung des $KClO_3$ für Feuerwerkskörper Selbstentzündung verursachen und bei Anwendung für pharmazeutische Zwecke schädlich wirken kann. Clobbie u. Visser (*Pharm. Weekbl.* **45**, 718; *C.-B.* **1908** II, 223). S. auch G. Ponndorf (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1151). — Das elektrolytische als Nebenprodukt entstehende $KClO_3$ enthält $KBrO_3$, das mit dem $KClO_3$ als isomorphes Gemisch ausfällt. H. Klopfstock (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 21).

Zu S. 145, Z. 7 v. o. — Molekularer Zustand von Chloraten (K, Cs, Ba und Ag), welche in geschmolzenem $NaClO_3$ gelöst sind: Foote u. Levy (*Am. Chem. J.* **37**, 394; *C.-B.* **1907** II, 10).

Zu S. 145, Z. 12 v. u. — Entwickelt man aus $KClO_3$ den O, so ist er stickstofffrei, erzeugt aber beim Ozonisieren in Wasserdampf einen intensiven Nebel, dessen Farbe sich wesentlich von der des NO-Nebels unterscheidet. Nach Waschung mit KOH und H_2SO_4 hört die Nebelbildung auf, die also von einem Chlorsäureanhydrid herrührt. G. Leithäuser u. R. Pohl (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **6**, 249; *C.-B.* **1908** I, 1916).

Zu S. 147, Z. 10 v. o. — $HClO_3$ (Chlorat und H_2SO_4) wird durch Al quantitativ zu HCl reduziert. Venditori (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 383; *C.-B.* **1908** I, 4).

Zu S. 149, Z. 31 v. o. — Auf reines KBr wirkt $HClO_3$ nicht ein, doch tritt bei Ggw. von Vanadinsalzen momentan Braunfärbung des zugesetzten CCl_4 auf. Dieser Vorgang ist typisch für die sog. Aktivierungsvorgänge. Die Chlorsäure wird wahrscheinlich (ebenso wie die Chromsäure) stufenweise reduziert. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **13**, 437; *C.-B.* **1907** II, 663). — Die Rk. zwischen Chlorat und Jodid wird durch Vanadinverbindungen sehr stark beschleunigt. Man kann darauf unter Anwendung von Vd···· ($VOSO_4$) eine jodometrische Best. der Chlorsäure gründen. R. LUTHER u. RUTTER (*Z. anal. Chem.* **46**, 521; *C.-B.* **1907** II, 1355). — Der von SAND (S. 149) aufgestellte Mechanismus der Rk. zwischen $HClO_3$ und HCl entspricht nicht den kinetischen Tatsachen und erklärt nicht das konstante Auftreten von ClO_2 bei der Rk. Bei geringen Chloridkonzentrationen verläuft die Rk. nach der Bruttogleichung: $4H^{\cdot} + 2ClO_3' + 2Cl' \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$. Mit steigender Chloridkonzentration nimmt der relative Anteil von ClO_2 in den Reaktions-Prodd. stetig ab. ClO_2 entsteht nicht primär, sondern in einer Folgereaktion aus einem flüchtigen ClO_2-Derivat, das mit HCl Chlor entwickelt, wahrscheinlich aus der bisher nicht isolierten Unterchlorsäure, so daß das vollständige Reaktionsschema lautet: Primär: $4H^{\cdot} + 2ClO_3' + 2Cl' \rightleftarrows 2H_2ClO_3 + Cl_2$. Sekundär: $H_2ClO_3 \rightarrow ClO_2 + H_2O$ und $4H^{\cdot} + HCl' + H_2ClO_3 \rightarrow {}^5/_2Cl_2 + 3H_2O$. In der Tat wird die Geschwindigkeit der Rk. bei 50° in ihrer Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen gut wiedergegeben durch die Formel: $\frac{-d(ClO_3')}{dt} = 0.001 \cdot (H^{\cdot})^4 \cdot (ClO_3')^2 \cdot (Cl')^2$. Die Rk. verläuft als eine solche 8. Ordnung (die hier zum erstenmal beobachtet und bewiesen wurde). R. LUTHER u. MAC DOUGALL (*Z. physik. Chem.* **62**, 199; *C.-B.* **1908** I, 2128).

Zu S. 149, Z. 32 v. o. — Die Oxydation von HJ zu Jod durch $HClO_3$ wird durch Ferro- und Ferrisalz beschleunigt. W. F. GREEN (*J. Phys. Chem.* **12**, 389; *C.-B.* **1908** II, 1333). — Rk. zwischen Aluminiumsulfat und einem Gemisch von Chlorat und Chlorid: GOOCH u. OSBORNE (*Z. anorg. Chem.* **55**, 188; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 167; *C.-B.* **1907** II, 1482).

Zu S. 150, Z. 20 v. o. — Bei der Einw. von $KClO_3$ auf Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 betragen die Höchstausbeuten 22.44% N_3H und 48.76% NH_3. A. W. BROWNE u. SHETTERLY (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 53; *C.-B.* **1908** I, 923).

Zu S. 150, Z. 15 v. u. — Die Oxydation von $FeCl_2$ durch $HClO_3$ wird durch Ggw. von Ferrisalz nicht verzögert. W. F. GREEN. — $TiCl_3$ wird durch $KClO_3$ in Ggw. von HCl zu $TiCl_4$ oxydiert: Auf die Rk. $6TiCl_3 + KClO_3 + 6HCl = 6TiCl_4 + KCl + 3H_2O$ wird ein maßanalytisches Verf. zur Best. von Chlorat basiert. E. KNECHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 434; *C.-B.* **1908** II, 96). — Die der Methode von BRUNNER (*Schweiz. Wchschr. Pharm.* **1904**, 225; *C.-B.* **1904** II, 151) zur Best. von Chloraten (Bromaten, Jodaten und Perjodaten) zugrunde liegende Rk. (Einw. von Formaldehyd und $AgNO_3$ bei Ggw. von $K_2S_2O_8$) wurde näher untersucht. H. BRUNNER u. R. MELLET (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 33; *C.-B.* **1908** I, 671). — Einw. von dem sich bei der Elektrolyse von konz. HNO_3 entwickelnden NO auf Chlorate (und Bromate): O. GASPARINI (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 426; *C.-B.* **1908** I, 553).

Zu S. 151, Z. 11 v. o. — Elektrolytische Reduktion von Chloraten an Eisenkathoden: K. WEGER (*Dissert., Dresden* (*Weida*) **1908**).

Zu S. 151, Z. 19 v. o. — Darst. von Chloratsprengstoffen: H. v. SCHLEINITZ (*D. R.-P.* 188829 (1902); *C.-B.* **1907** II, 1880); CASTROPER SICHERHEITSSPRENGSTOFFE A.-G. (*D. R.-P.* 183355 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1136); L. LHEURE (*D. R.-P.* 203714 (1904); *C.-B.* **1908** II, 1843). — Darst. von O aus Chlorat: COMPAGNIE FRANÇAISE DE L'ACÉTYLÈNE DISSOUS (*D. R.-P.* 184268 (1904); *C.-B.* **1907** II, 652).

Zu S. 151, Z. 34 v. o. — Über die Giftwirkung der Chlorate s. auch A. BORNSTEIN u. FR. MÜLLER (*Arch. Anat. Physiol.* **1907**, 470; *C.-B.* **1908** I, 747); L. RIESS (*Arch. exp. Path.* **1908**, *Supplement*, SCHMIEDBERG-*Festschrift*, 460; *C.-B.* **1908** II, 2025).

Zu S. 151, Z. 7 v. u. — Nachweis von HOCl, Hypochloriten, chloriger Säure und Chloriden im Chlorat: CARLSON u. GELHAAR (*Chem. Ztg.* **32**, 604; *C.-B.* **1908** II, 443).

Zu S. 152 unter X, II, 2, β). — Best. von Chlorat nach der Destillationsmethode: V. FARSOË (*Z. anal. Chem.* **46**, 308; *C.-B.* **1907** II, 742).

Zu S. 152 unter X, II, 2, γ). — Jodometrische Best. der Chlorate: R. LUTHER u. RUTTER (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 521).

Zu S. 152 unter X, II, 2, δ). — S. auch die Vorschläge von E. KNECHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 434; *C.-B.* **1908** II, 96); GASPARINI (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 426; *C.-B.* **1908** I, 553).

H. *Perchlorsäure.* — Zu S. 152, Z. 9 v. u. — Unter *Caliches* aus Chile und Bolivia fanden sich neben solchen mit sehr viel Perchlorat auch solche, die so gut wie frei von Perchlorsäure waren. F. W. Dafert (*Monatsh.* **29**, 235; *C.-B.* **1908** II, 630).

Zu S. 158, Z. 11 v. o. — Perchlorsäure verhält sich gegenüber Helianthin, Phenolphtaleïn, Poirrierblau, Lackmustinktur, Rosolsäure wie eine einbasische starke Säure; die Farbenumschläge sind scharf. Astruc u. Murco (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 929; *C.-B.* **1902** II, 1173).

Zu S. 158, Z. 14 v. o. — Konstitution der Perchlorsäure: W. Ramsay (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 437).

Zu S. 158, unter VII, a, 2. — Das Indiumperchlorat wird durch Lösen des Metalls in verd. $HClO_4$ dargestellt. Mathers u. Schluederberg (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 211; *C.-B.* **1908** I, 1255).

Zu S. 160, Z. 7 v. o. — Kristalle von $KClO_4$ zeigten nach der Einw. von Kathodenstrahlen sofort blaßgrüne Phosphoreszenz und schwach gelbbraune Nachfarbe; das Salz war dann hygroskopisch, fast neutral, gab in W. Rk. auf Cl mit verd. H_2SO_4 und KJ-Stärkelsg., ebenso mit CdJ_2-Stärkelsg. deutliche Bläuung. Bei weiterer Einw. der Strahlen tritt indigoblaue Färbung und ebensolche Phosphoreszenz auf; diese wird schließlich schwarzblau. J. Šterba (*Monatsh.* **28**, 397; *C.-B.* **1907** II, 374).

Zu S. 160, Z. 10 v. o. — Perchloratsprengstoffe: Castroper Sicherheitssprengstoffe A.-G. (*D. R.-P.* 183355 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1136).

Zu S. 160, Z. 12 v. o. — Bestimmung des K nach der Überchlorsäuremethode: V. Schenke u. Krüger (*Landw. Vers.-Stat.* **67**, 145; *C.-B.* **1907** II, 1759); V. Schenke (*Landw. Vers.-Stat.* **68**, 61; *C.-B.* **1908** II, 1424).

Zu S. 160, Z. 31 v. o. — Nachweis von $KClO_4$ im elektrolytischen $KClO_3$: Klobbie u. Visser (*Pharm. Weekbl.* **45**, 718; *C.-B.* **1908** II, 223).

CHLOR UND STICKSTOFF.

Chlorstickstoff. — Zu S. 164, Z. 18 v. o. — Bei der Einw. von 1 Mol. NCl_3 auf 1 Mol. Anilin (in Benzol) entsteht Trichloranilin; Methylanilin liefert Trichlormethylanilin, Dimethylanilin ein Chlorderivat des Tetraphenylhydrazins. Hentschel.

CHLOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. *Monochloramin.* — Zu S. 166, Z. 10 v. u. — Die B. von Hydrazin erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp., wenn der Überschuß an NH_3 äußerst groß ist. Wenn man z. B. zu 5 l konz. NH_3 1 l NaOCl-Lsg. (mit etwa 70 g wirksamem Cl) gibt, so entsteht zuerst NH_2Cl, das aber unter lebhafter Gasentwicklung verschwindet: die Lsg. enthält nun Hydrazin. Außer Zuckerarten, Stärke, Dextrin usw. wirkt auch Formaldehyd günstig auf die Ausbeuten, da aus ihnen durch NaOH, das sich bildet, zuckerartige Stoffe entstehen. Noch höhere Ausbeuten (60% bis 70%, bei 9 l NH_3 und 1 l NaOCl bis 80%) als mit letzteren erhält man durch 20 ccm 5%ige Lsgg. von Eiweiß, Casein, Gelatine, Hausenblase oder gewöhnlichen Tischlerleim. F. Raschig (*D. R.-P.* 198307 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1957).

Zu S. 167, Z. 11 v. o. — Analog den einfachen Aminen reagieren auch die Proteine mit Cl und Hypochlorit unter B. von Chloraminderivaten, und zwar in konstanten quantitativen Verhältnissen ohne Abbau des Mol. Die Rk. eignet sich zu quantitativen Bestt. Die Fixierung von aktivem Cl in Geweben usw., bedingt durch die Ggw. von Chloraminen, ist im allgemeinen dem N-Gehalt der Prodd. direkt proportional. Alte Flachsbleichlaugen enthalten durch Abbau entstandene, relativ beständige Chloramin-Verbb.; Gelatine nimmt 15.4% aktives Cl auf. Cross, Bevan u. Briggs (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 260; *C.-B.* **1908** II, 639).

B, I, b) *Hydrazindichlorid.* — Zu S. 168, Z. 18 v. u. — Bestimmung der Hydrolyse auf kolorimetrischem Wege mittels Methylorange: Veley (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 284; *C.-B.* **1908** I, 2148).

Zu S. 169, Z. 8 v. o. — Über die Rk. zwischen $N_2H_4,2HCl$ und CrO_3 s. Seubert u. Carstens (*Z. anorg. Chem.* **56**, 357; *C.-B.* **1908** I, 605).

B, II, a) *Ammoniumchlorid.* — Zu S. 169, Z. 25 v. u. — Im Gegensatze zu Stoklasa (*Ber.* **30**, (1006) 3530) werden Belege für die Anschauung erbracht, daß NH_4Cl auf den Lavaströmen von verbrannter organischer Substanz herrührt. Th. Wegner (*C.-B. Miner.* **1907**, 662; *C.-B.* **1908** I, 64). — Unter den Sublimationsprodd. der jüngsten Ätna-

eruption befanden sich Kremersit $2NH_4Cl,FeCl_3,H_2O$. Ferner wurden NH_4Cl-Fumarolen beobachtet, deren Wärme nicht über 200° ging. NH_4Cl stammt aus der Tiefe, da in jener Gegend jede Vegetation fehlt. A. LACROIX (*Compt. rend.* **147**, 161; *C.-B.* **1908** II, 979).

Zu S. 170, Z. 28 v. o. — Darst. von NH_4Cl durch Umsetzung von NaCl mit $(NH_4)_2SO_4$ in heißer wss. Lsg. s. E. NAUMANN (*D. R.-P.* 196260 (1907); *C.-B.* **1908**, 1343).

Zu S. 171, Z. 36 v. o. — Zur Darst. von reinem NH_4Cl (für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung des N) wird durch elektrolytische Reduktion der HNO_3 bei Ggw. von $CuSO_4$ Ammoniumsulfat hergestellt, durch CaO das NH_3 freigemacht und von Cl absorbiert. H. W. HINRICHSEN (*Mitt. Materialpr.-Amt* **25**, 290; *Z. anorg. Chem.* **58**, 59; *C.-B.* **1908** I, 1027, 2132).

Zu S. 173, S. 19 v. o. — Die DD. von NH_4Cl entspricht unter gewöhnlichen Bedingungen beim Sdp. völliger Dissoziation in NH_3 und HCl. Es ist also die Gleichgewichts-Konz. von undissoziiertem NH_4Cl-Dampf sehr klein. Es sollten auch bei absoluter Trockenheit, wo nach BAKER NH_4Cl undissoziiert verdampft, sich nur sehr kleine Dampf-Konzz. einstellen. Dies ist schon nach BAKER nicht der Fall, ebenso auch nicht nach den auf Anregung von ABEGG durchgeführten Messungen von JOHNSON (*Z. physik. Chem.* **61**, 457; *C.-B.* **1908** I, 1136). R. ABEGG (*Z. physik. Chem.* **61**, 455; *C.-B.* **1908** I, 1136). — Bei 323° liefert 1 Mol. festes trocknes NH_4Cl 1.08 Mol. Gas, so daß also praktisch keine Dissoziation vorhanden ist. Der Dampfdruck des trockenen NH_4Cl war: bei 256° 57 mm; bei 284° 156 mm; bei 332° 540 mm. Die Dampfdruckskurven für das absolut trockene und das gewöhnliche NH_4Cl sind identisch, also die sich thermodymanisch berechnenden Verdampfungswärmen dieselben. NH_4Cl würde also keine oder nur sehr kleine Dissoziationswärme haben. JOHNSON. — S. auch J. J. VAN LAAR (*Z. physik. Chem.* **62**, 194; *C.-B.* **1908** I, 2132); ABEGG (*Z. physik. Chem.* **62**, 607; *C.-B.* **1908** II, 485); VAN LAAR (*Z. physik. Chem.* **62**, 678; *C.-B.* **1908** II, 669); ABEGG (*Z. physik. Chem.* **63**, 623; *C.-B.* **1908** II, 1851).

Zu S. 174, Z. 11 v. o. — Die Lsg. von NH_4Cl in W. ist bei 30° 29.5%ig. MEERBURG (*Chem. Weekbl.* **5**, 429; *Z. anorg. Chem.* **59**, 136; *C.-B.* **1908** II, 762).

Zu S. 175, Z. 25 v. u. — Leitfähigkeit von NH_4Cl in Lsg. von Äthylamin: F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, 537; *C.-B.* **1908** I, 196).

Zu S. 175, Z. 6 v. u. — Innere Reibung von NH_4Cl-Lösungen: F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 721; *C.-B.* **1908** II, 923).

Zu S. 176, Z. 5 v. o. — Wenn man den Nebel von NH_4Cl zwischen zwei Metallelektroden bringt, so wird er bei Ladung derselben auf einige Tausend Volt weißer und deutlicher. Beobachtet man das Feld durch zwei unter 45° stehende Nicols, so bleibt der Nebel bei Ladung des Feldes sichtbar, während er nach Entladung des Feldes natürlich unsichtbar ist. Das Phänomen wird wahrscheinlich durch Orientierung kristallinischer Staubteilchen im elektrischen Felde hervorgerufen. E. BLOCH (*Compt. rend.* **146**, 970; *C.-B.* **1908** II, 5).

Zu S. 176, Z. 9 v. o. — Brechungs- und Dispersionsvermögen von NH_4Cl-Lösungen: C. CHÉNEVEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, 145; *C.-B.* **1907** II, 2016). — Radioaktivität von NH_4Cl: MC LENNAN (*Le Radium* **5**, 142; *C.-B.* **1908** II, 485).

Zu S. 176, Z. 19 v. o. — Löslichkeit von NH_4Cl in Mischungen von W. und A. bei 25°: ARMSTRONG, EYRE, HUSSEY u. PADDISON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 564; *C.-B.* **1907** II, 1471). — NH_4Cl ist unl. in wasserfreiem Pyridin, l. in 3 oder mehr Vol.-% W. enthaltendem. L. KAHLENBERG u. KRAUSKOPF (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 982). — NH_4Cl ist ll. in fl. $SbCl_3$; bei großen Verdünnungen leiten die Lsgg. besser als in reinem Wasser. KLEMENSIEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 485; *C.-B.* **1908** II, 1850). Löslichkeit von $Ca(OH)_2$ und $BaCO_3$ in NH_4Cl-Lösungen: KERNOT, D'AGOSTINO u. PELLEGRINO (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 532; *C.-B.* **1908** II, 563).

Zu S. 178, Z. 3 v. o. — Blanke Eisenspäne, die unter Überleiten von H erhitzt waren, behalten ihren Glanz, wenn man über sie NH_4Cl sublimieren läßt. Sie werden aber augenblicklich matt und bilden $FeCl_3$ und $FeCl_2$, wenn man dem H etwas HCl beimischt. F. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **20**, 694; *C.-B.* **1907** II, 495).

Zu S. 179, Z. 23 v. o. — Einfluß von NH_4Cl-Lösung auf die Durchlässigkeit des Bodens: D. J. Hissink (*Chem. Weekbl.* 4, 663; *C.-B.* **1907** II, 2071).

Zu S. 179, Z. 41 v. o. — Zusatz von NH_4Cl bei der Vergärung von Obst- und Traubenweinen und Einfluß auf die alkoh. Gärung: P. Kulisch (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **29**, 175; *C.-B.* **1908** II, 1456).

CHLOR, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. *Nitrosylchlorid.* — Zu S. 182 unter A, d). — Bleichen von Mehl mit gasförmigem NOCl: Wesener (*Belg. P.* 209412 (1908); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 882).

CHLOR, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

I, B. *Hydroxylaminchlorhydrat.* — Zu S. 184, Z. 23 v. u. — Entsteht auch aus Hydroxylaminsulfat und $BaCl_2$. M. Adams (*Am. Chem. J.* **28**, 198; *C.-B.* **1902** II, 1032).

Zu S. 185, Z. 3 v. o. — Molekulardispersion des Hydroxylaminchlorids: E. Ebler (*Chem. Ges. Heidelberg*; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 178).

Zu S. 185, Z. 25 v. o. — Die Hydrolyse wurde kolorimetrisch mittels Methylorange bestimmt. V. H. Veley (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 284; *C.-B.* **1908** I, 2184). — Silberhalogenid kann aus Porzellantiegeln durch Stehenlassen mit 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenigen Kubikzentimetern w. W. und überschüssigem NaOH leicht entfernt werden, ohne die Silberrückstände mit fremden Metallen zu verunreinigen. P. Jannasch (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, 28; *C.-B.* **1908** II, 348).

Zu S. 185, Z. 27 v. o. — $HgCl_2$-NH_2O,HCl-Doppelverbindungen: Adams.

III, C. *Hydrazinchlorat.* — Zu S. 187, Z. 16 v. o. — Schmp. gegen 80°. Sll. in W., swl. in A., unl. in Ae., $CHCl_3$, Benzol. Entwickelt mit HCl Chlor und explodiert mit H_2SO_4. Die verd. wss. Lsg. gibt mit H_2SO_4 einen weißen Nd. von Hydrazinsulfat und beim Erhitzen mit ammoniakalischem $AgNO_3$ einen Silberspiegel. Oxydiert schon bei gewöhnlicher Temp. A. zu Aldehyd und zu Essigester. R. Salvadori (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 32; *C.-B.* **1907** II, 964).

E. *Hydrazinperchlorat.* — Zu S. 187, Z. 15 v. u. — Hier einschalten:

a) *Wasserfrei*: Aus der alkoh. Lsg. lange Prismen. Explodiert beim Stoß. Sehr beständig; es wurde zwei Jahre unter einer Glasglocke über etwas $CaCl_2$ aufbewahrt und hatte dann noch dieselbe Explosionswirkung beim Schlag. Die alkoh. Lsgg. können längere Zeit unverändert gekocht werden. In wss. Lsg. fast vollständig, in alkoh. Lsg. wenig dissoziiert. 1 T. der Verb. ist bei 30° l. in 34 T. A., oder in 1.48 T. W. Das völlig trockene Salz nimmt an der Luft W. auf unter B. von $2N_2H_5ClO_4,H_2O$. Rhomboeder. Schmp. 85°. Zers. sich bereits unter 100°. Salvadori. [Vgl. die zum Teil abweichenden Angaben nach dem ersten Referat S. 187. Ditz.]

CHLOR UND SCHWEFEL.

I. *Schwefelmonochlorid.* — Zu S. 189, Z. 9 v. u. — Apparat zur Darst: Ch. E. Acker (*Am. P.* 875231 (1907); *Z. Apparatenk.* **3**, (1908) 366).

Zu S. 190, Z. 14 v. o. — Mol.-Gew. in Phosgen 135 (ber. 134.9), in Äthylchlorid 132, in SO_2 143. E. Beckmann u. F. Junker (*Z. anorg. Chem.* **55**, 371; *C.-B.* **1907** II, 1771).

Zu S. 192, Z. 22 v. o. — Nach dem Verhalten gegen Merkaptane wird als Konstitutionsformel angenommen: Cl—S—S—Cl. Holmberg (*Ann.* **359**, 81; *C.-B.* **1908** I, 1612).

Zu S. 192, Z. 38 v. o. — Darst. von Monochlorhydrin durch Einw. von S_2Cl_2 auf Glyzerin: Deutsche Sprengstoff A.-G. (*D. R.-P.* 201230 (1906); *C.-B.* **1908** II, 1218). — Darst. von Metallchloriden durch Einw. von Gemischen von S_2Cl_2 und Cl auf Oxyde: Bourion (*Compt. rend.* **145**, 62; *C.-B.* **1907** II, 880; vgl. auch S. 105 u. 418). S. auch Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 737; *C.-B.* **1908** II, 665). — Anwendung von S_2Cl_2 zur Trennung von Se und Te: Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 741; *C.-B.* **1908** II, 666). — Best. der Wolframsäure und ihre Trennung von anderen Substanzen durch das Gemisch von Cl und S_2Cl_2: F. Bourion (*Compt. rend.* **146**, 1102; *C.-B.* **1908** II, 201). — Zur Aufschließung von Eisenlegierungen, insbesondere von Ferrosilicium, ferner von Ferrotitan und Ferrochrom von P. Nicolardot (*Compt. rend.* **147**, 676; *C.-B.* **1908** II, 1788) empfohlen. — Für die Vertilgung von Ameisen und anderen erdbewohnenden Schädlingen verwendbar, nicht zur Vertilguug von Ungeziefer, das oberflächlich auf der Erde, auf Pflanzen usw. lebt, insbesondere auch nicht zum Abhalten oder Vertreiben von Heuschreckenschwärmen. J. Vosseler (*Der Pflanzer* **3**, 61; *C.-B.* **1907** II, 1264). — Anwendung für die Darst. von Schwefelfarbstoffen: von Konek (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1185).

H. *Schwefeldichlorid.* — Zu S. 193, Z. 13 v. u. — Einw. auf Merkaptane: Holmberg (*Ann.* **359**, (1908) 81).

Zu S. 194, Z. 8 v. o. — Mol.-Gew. in Phosgen 147 (ber. für SCl_2 103); in Äthylchlorid: 130, in SO_2: 226 (ber. für SCl_4: 206). Beckmann u. Junker.

CHLOR, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

B. *Thionylchlorid.* — Zu S. 196, nach Z. 9 v. o. — In einem „reinen" $SOCl_2$ (Kahlbaum) wurden beträchtliche Mengen $SnCl_4$ gefunden. Es werden Angaben über dessen Nachweis und Entfernung gemacht. Besthorn (*Ber.* **41**, 2003; *C.-B.* **1908** II, 330).

Zu S. 197, Z. 15 v. o. — Gibt mit TeO_2 oder Te bei Überschuß von $SOCl_2$: $TeCl_4$; wenn das Element oder Oxyd im Überschuß ist: $TeCl_2$. V. Lenher u. Hill (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 737; *C.-B.* **1908** II, 665).

Zu S. 197, Z. 21 v. o. — Einw. auf Carbonylverbindungen (Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Aceton usw.): P. Hoering u. F. Baum (*Ber.* **41**, 1914; *C.-B.* **1908** II, 162); auf Merkaptane: Holmberg.

C. *Sulfurylchlorid.* Zu S. 197, Z. 9 v. u. — Die B. von SO_2Cl_2 aus SO_2 und Cl_2 ist eine photochemische Rk. Zur näheren Untersuchung der Lichtwirkung ist es erforderlich, das Dunkelgleichgewicht zu bestimmen und dieses mit den Forderungen des Nernst'schen Wärmetheorems zu vergleichen. Trautz (*Z. Elektrochem.* **14**, 271; *C.-B.* **1908** II, 11).

Zu S. 198, Z. 6 v. u. — Gefrierpunkt —46°. Mol. Verdampfungswärme bei 69° 6675 cal., wesentlich niedriger als ein älterer, von Ogier bestimmter Wert. Schätzt man den kritischen Druck auf 55 Atm., so kann man die Verdampfungswärme durch die Gleichung: $\lambda = (1 - \frac{p}{55})\ (8940 + 3.5\ T - 0.02845\ T^2)$ wiedergeben. Spez. Wärme bei konstantem Druck 15.5. Trautz. (Gemeinschaftlich mit E. Baisch u. A. von Dechend.) — Dissoziationsgrad bei 102° 91.2%, bei 191° 98.2%. Die ältere Angabe, daß SO_2Cl_2 bis 180° beständig ist, ist daher irrig und beruht nur auf der Langsamkeit der Zers. Die gefundenen Werte stimmen mit denen, die sich aus dem Nernst'schen Wärmetheorem ergeben, der Größenordnung nach völlig überein. M. Trautz (*Z. Elektrochem.* **14**, 534; *C.-B.* **1908** II, 1153).

Zu S. 200, Z. 5 v. o. — Die Einw. von Zn in absol. Ae. auf SO_2Cl_2 erfolgt nach: $Zn + SO_2Cl_2 = ZnCl_2 + SO_2$ und $2Zn + SO_2Cl_2 = ZnCl_2 + ZnSO_2$. Mg, Kupferpulver, Eisenpulver, metallisches Na wirken auf eine absolut ätherische Lsg. von SO_2Cl_2 nicht ein. E. Fromm (*Ber.* **41**, 3397; *C.-B.* **1908** II, 1809). — Wirkt beim Überleiten über TeO_2 nicht darauf. Im verschlossenen Rohr bei hoher Temp. entstehen Doppelverbindungen verschiedener Zus. Te gibt

beim Erhitzen mit SO_2Cl_2 im geschlossenen Rohr $TeCl_4$, mit SO_2Cl_2-Dampf zu erst $TeCl_2$, dann $TeCl_4$. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 737; *C.-B.* **1908** II, 665).

Zu S. 200, Z. 14 v. o. — Einw. von SO_2Cl_2 auf Merkaptane: HOLMBERG.

CHLOR, SCHWEFEL UND STICKSTOFF.

C. *Thiotrithiazylchlorid.* — Zu S. 207, Z. 9 v. u. — Erhitzt man eine Lsg. von N_4S_4 in CCl_4 mit der ber. Menge S_2Cl_2 zwei Stunden unter Rückfluß, so entsteht S_4N_3Cl; in benzolischer Lsg. bilden sich braune amorphe Flocken von $N_4S_5Cl_2 = N_4S_4,SCl_2$(?), nur bei einem sehr großen Überschuß auch wenig S_4N_3Cl neben viel NH_4Cl, S und Polythionaten. H. WÖLBLING (*Z. anorg. Chem.* **57**, 281; *C.-B.* **1908** I, 1520).

Zu S. 208, Z. 3 v. o. — Wird durch NH_3 unter Rückbildung von N_4S_4 und unter B. von Ammoniumsalzen zersetzt. H. WÖLBLING.

Zu S. 216, einzuschalten vor Chlor und Fluor:

CHLOR, SELEN, SCHWEFEL UND STICKSTOFF.

Se_2Cl_2,N_4S_4. — Werden Se_2Cl_2 und N_4S_4 in CCl_4 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, so entsteht eine amorphe Verb. von der annähernden Zus. Se_2Cl_2,N_4S_4 mit grünen, metallisch glänzenden Bruchstellen, die bei 167° nach vorhergehendem Sintern schmilzt. Wird von HNO_3 und wss. KOH stürmisch zersetzt, reagiert lebhaft mit NH_3, zerfällt beim Erhitzen mit Anilin oder Benzaldehyd. In CS_2 als Lösungsmittel entsteht ein lockeres, schwarzbraunes, hygroskopisches, sehr reaktionsfähiges Pulver, das mit KOH, HNO_3, NH_3 stürmisch reagiert, mit W. sich unter B. von Selenschwefel zersetzt, ähnliche Rkk. zeigt wie N_3S_4Cl, und sich beim Erhitzen auf 100° unter Sintern und Rotfärbung zersetzt. WÖLBLING.

Hugo Ditz.

BROM.

I. *Geschichte.* — Zu S. 217, Z. 23 v. u. — Über die Geschichte der Entdeckung s. auch J. Volhard (*Justus von Liebig*, I. Bd. (1909) S. 192).

II. *Vorkommen.* — Zu S. 218, Z. 31 v. o. — Vorkommen in den Kalisalzablagerungen: H. E. Boeke (*Z. angew. Chem.* **21**, 705; *Ber. Berl. Akad.* **1908**, 439; *Z. Kryst.* **45**, 346; *C.-B.* **1908** II, 723; **1908** I, 1990; **1908** II, 1464).

III, b) *Darstellung.* — Zu S. 221, Z. 20 v. o. — Über die Produktionsverhältnisse von Brom (und Jod) im Jahre 1906 vgl. *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 731.

Zu S. 223, Z. 8 v. u. — Über ein bei der Elektrolyse der Endlaugen der KCl-Fabrikation auftretendes Magnesiumoxychlorid und dessen Bedeutung für die Bromgewinnungsverfahren von Kossuth und Mehns s. H. Hof (*Chem. Ztg.* **32**, 993; *C.-B.* **1908** II, 1702). — Verflüssigung von Bromdampf: R. Sauerberg u. Ad. Wünsche (*D. R.-P.* 196111 (1903); *C.-B.* **1908** I, 1219).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 225 unter c). — $D._{40}^{250}$ von reinstem Br 3.10227. L. W. Andrews u. Cailton (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 688; *C.-B.* **1907** II, 774).

Zu S. 226 unter d). — Das nach Meerum-Terwogt (vgl. S. 224) gereinigte Br hat $Sdp._{773.8}$ 59.0°. B. G. Eggink (*Z. physik. Chem.* **64**, 449; *C.-B.* **1908** II, 1806).

Zu S. 227 unter h). — Atomwärme von Brom ($PbBr_2$): 5.9. Nernst u. Löwenstein; vgl. Nernst (*Theoret. Chemie* 5. Aufl. (1907) 178).

Zu S. 228, Z. 3 v. o. — Atomionisation von Br durch α-, β-, und γ-Strahlen: Kleemann (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 220; *C.-B.* **1907** II, 128).

Zu S. 228, Z. 1 v. u. — Br weist in Nitrobenzol-Lsg. eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit auf, die jedoch bedeutenden zeitlichen Veränderungen unterworfen ist. In CCl_4 ergab Br keine meßbare Leitfähigkeit. L. Bruner (*Anz. Akad. Krakau* **1907**, 731; *C.-B.* **1908** I, 1171).

Zu S. 229, Z. 3 v. o. — Verteilung von Br zwischen W. und organischen Lösungsmitteln: O. Sackur (*86. Jahresb. schles. Ges. vaterländ. Kultur, Naturwiss. Sekt.*, 1; *C.-B.* **1908** II, 472). — Die Diffusionskonstante für Lsgg. von Br in Benzol und CS_2 berechnete M. v. Wogau (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **6**, 542; *C.-B.* **1908** II, 923).

Zu S. 229, unter m). — Die EMK. von $Pb|PbBr_2|Br$ ist zwischen 60° und 162° $1.138 + 0.00065\,(60 - t)$. Katayama (*Z. physik. Chem.* **61**, 566; *C.-B.* **1908** I, 1512). S. auch Lorenz u. Katayama (*Z. physik. Chem.* **62**, 119; *C.-B.* **1908** I, 1513).

Zu S. 229 unter n). — Zusammendrückbarkeit des Broms: Th. W. Richards (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1142).

V. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 230, Z. 15 v. u. — Bei der Einw. von Br auf Hydrazinsulfat in alkal. Lsg. werden Spuren von N_3H gebildet,

in saurer Lsg. nicht. A. W. Browne u. Shetterly (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 53; *C.-B.* **1908** I, 923).

Zu S. 231 unter 6. — Reaktionsfähigkeit von Br auf Metalle im allgemeinen: Schuyten (*Chem. Ztg.* **32**, 619; *C.-B.* **1908** II, 1010).

VII. *Atomgewicht.* — Zu S. 235 unter VII. — 79.92. Internationale Atomgewichtskommission (1909). Berechnung des absoluten Atomgewichtes: G. D. Hinrichs (*Compt. rend.* **144**, 973; *C.-B.* **1907** II, 125).

IX. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 235 unter IX. — Br (nicht J) lähmt die Magendrüsen, ohne daß eine Reizung vorher nachweisbar ist. Sehr deutlich ist der Einfluß der rein wss. Lsg.; dann beim NaBr. Togami (*Biochem. Z.* **13**, 112; *C.-B.* **1908** II, 1452).

X. *Analytisches.* — Zu S. 235 unter X, A. — Mikrochemischer Nachweis sehr geringer Mengen durch B. von Tribromanilin. Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 316; *C.-B.* **1907** II, 1355). — Von L. W. Andrews u. Cailton (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 688; *C.-B.* **1907** II, 774) wurde die Dichtigkeitskurve der Mischungen von Br und Cl bestimmt und eine Formel angegeben, um den Gehalt an Cl in käuflichem Brom zu berechnen.

XI. *Anwendung.* Zu S. 236, Ende des Abschnitts. — Bromzahl bei ätherischen Ölen: G. Mossler (*Z. österr. Ap.-Ver.* **45**, 267; *C.-B.* **1907** II, 102). — Desinfektion des Wassers mittels Brom: Ssorotschinski (*Dissert., St. Petersburg; Chem. Ztg.* **31**, (1907) *Rep.*, 385).

BROM UND WASSERSTOFF.

Bromwasserstoff. — Zu S. 241 unter III, A. — Leitfähigkeit in Pyridin-Lsg.: A. Hantzsch u. Caldwell (*Z. physik. Chem.* **61**, 227; *C.-B.* **1908** I, 261).

Zu S. 241 unter III, B). — Über fl. HBr s. auch K. Olszewski (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 375, 483; *C.-B.* **1908** II, 1327).

Zu S. 241, Z. 1 v. o. — Verdampfungswärme für fl. HBr gef. 17.3×10^{10} Ergs (in Übereinstimmung mit dem ber. Wert). Elliot u. Mc Intosh (*J. Phys. Chem.* **12**, 163; *C.-B.* **1908** II, 570).

Zu S. 243, Z. 15 v. o. — Es wurde das elektrische Leitvermögen der Lsgg. in fl. HBr der folgenden Stoffe bestimmt. Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amyl-, Allylalkohol, Phenol, o-, m-, p-Kresol, Thymol, Carvacrol, α-, β-Naphthol, Resorcin. Bei konstanter Temp. nimmt das mol. Leitvermögen bei allen Alkoholen mit steigender Konzentration beträchlich zu. Die Alkohole der aliphatischen Reihe haben im allgemeinen ein kleineres Leitvermögen als die der aromatischen; m-Verbb. ein höheres als o- und p-Verbb. E. H. Archibald (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 665; *C.-B.* **1907** II, 787). Über das Leitvermögen organischer Säuren in fl. HBr vgl. bei HCl (S. 416). — Essigsäure löst sich in fl. HBr (oder HJ) unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und B. viskoser Fll., aus denen sich beim Stehen kristallinische, schwer zu reinigende Substanzen abscheiden. Die HBr-Verb. schmilzt bei 5°. Es scheinen sich 2 Mol. HBr mit 2 oder 3 Mol. Essigsäure zu vereinigen. Methyläthyläther löst sich gleichfalls unter starker Wärmeentwicklung. Mc Intosh (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1097; *C.-B.* **1908** II, 937). — Die Bildungswärme bei Einw. von fl. HBr auf organische O-Verbb. (Methylalkohol, Aceton, Ae.) kann auf die B. von Verbb. zurückgeführt werden, in denen O als vierwertiges Element funktioniert. Mc Intosh (*J. Phys. Chem.* **12**, 167; *C.-B.* **1908** II, 571).

VII. *Bromide.* — Zu S. 249, Z. 12 v. u. — Darst. von $AlBr_3$ aus Aluminiumspänen und Br: J. Kablukoff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 485; *C.-B.* **1908** II, 486); von $TiBr_4$ aus Ti oder Titankarbid und Br: Ruff u. Eisner (*Ber.* **41**, 2250; *C.-B.* **1908** II, 490).

Zu S. 250 vor 12. — Hier einfügen:

11a. *Durch gleichzeitige Einw. von HBr-Gas und S_2Cl_2 auf die erhitzten Oxyde.* — So wurden dargestellt: $ThBr_4$, $ThOBr_2$, $CrBr_3$, $NiBr_3$, $CoBr_3$, $NdBr_3$, $PrBr_3$, $SmBr_3$, $CeBr_3$, $DyBr_3$, $GdBr_3$, $LaBr_3$, $YtBr_3$, $TbBr_3$. Leicht reduzierbare Oxyde (Ni, Co) können (aber weniger vorteilhaft) auch durch HBr allein unterhalb Rotglut in Bromide übergeführt werden. F. Bourion (*Compt. rend.* **145**, 243; *C.-B.* **1907** II, 1053).

Zu S. 251, Z. 12 v. o. — Leitfähigkeiten der geschmolzenen Bromide des K, Na und Ag: K. Arndt (*Z. Elektrochem.* **13**, 509; *C.-B.* **1907** II, 1045); Arndt u. Gessler (*Z. Elektrochem.* **14**, 662; *C.-B.* **1908** II, 1405).

Zu S. 252 unter 4. — Einw. von Ozon auf KBr: TREADWELL u. ANNELER (*Z. anorg. Chem.* **48**, 86; *C.-B.* **1906** I, 159).

Zu S. 255, Z. 3 v. o. — Bromosalze des Rh: A. GUTBIER u. HÜTTLINGER (*Ber.* **41**, 210; *C.-B.* **1908** I, 931).

Zu S. 255 unter D. — $AlCl_2Br,6H_2O$: A. VON BARTAL (*Z. anorg. Chem.* **55**, 152; *C.-B.* **1907** II, 1237). — TiNBr: RUFF u. EISNER.

Zu S. 255 unter E. — Verhalten der Bromide im menschlichen und tierischen Organismus: H. v. WYSS (*Arch. exp. Path.* **59**, 186; *C.-B.* **1908** II, 1117). — Ausscheidung von Bromiden durch die Nieren: WORTH HALE u. FISHMAN (*Am. J. Physiol.* **22**, 32; *C.-B.* **1908** II, 721). — Übergang der Bromide in die Frauenmilch: BUCURA (*Z. exp. Path.* **4**, 398; *C.-B.* **1907** II, 1540).

Zu S. 256, Z. 21 v. o. — Die Best. von Bromiden neben stark überwiegenden Chloriden wird am besten durch zweimalige Dest. nach dem FRIEDHEIM-MEYER'schen Prinzip (mit $K_2Cr_2O_7$) durchgeführt. H. E. BOEKE (*Z. Kryst.* **45**, 346; *C.-B.* **1908** II, 1464).

Zu S. 256, Z. 2 v. o. — Hier einzuschalten:

I.a *Elektrolytisch.* — Als AgBr abgeschieden unter Rotation der Silberanode. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 447; *C.-B.* **1907** II, 8); LUKENS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1455; *C.-B.* **1907** II, 2075). Vgl. A. FISCHER (*Elektroanalyt. Schnellmethoden, Stuttgart* **1908**).

Wasserstoffperbromid. — Zu S. 258, Z. 13 v. o. — Die Perbromide mit dem Ion Br_3 besitzen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. CH. KENNETH TINKLER (*J. Chem. Soc.* **93**, 1611; *C.-B.* **1908** II, 1489). — Über Perbromide s. auch die Arbeiten von WELLS, WHEELER u. PENFIELD (vgl. S. 339).

BROM UND SAUERSTOFF.

B. *Unterbromige Säure.* — Zu S. 258, Z. 2 v. u. — B. von Hypobromit bei der Einw. von Br auf Alkalilaugen: A. SKRABAL (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **116**, (1907) 256; *Monatsh.* **28**, 319; *C.-B.* **1908** II, 372).

Zu S. 260 unter V. — Nach H. PAULI (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896) 474) riechen verd. Hypobromitlösungen nach Jasmin, konz. nach Terpentin: Eine $^1/_2$ oxydimetrisch-n. Bromlauge, welche mit der doppelten ber. Menge an NaOH bereitet wird, zeigt erst nach wochenlangem Stehen den reinen, der HOBr eigentümlichen Geruch nach Jasmin. Im frisch bereiteten Zustande riecht dieselbe Bromlauge lackartig (Mischgeruch von HOBr und Br_2). Vgl. SKRABAL.

Zu S. 260, Z. 18 v. u. — H_2O_2 wirkt auf NaOBr quantitativ unter Entw. von O. Die Rk. $H_2O_2 + NaOBr = NaBr + H_2O + O_2$ läßt sich zur gasometrischen Best. des H_2O_2 unter Anwendung des Urometers von DEHN (*Z. anal. Chem.* **45**, 604; *C.-B.* **1906** II, 1580) benutzen. W. DEHN (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1315; *C.-B.* **1907** II, 1810).

Zu S. 260, Z. 6 v. u. — Einw. von Hypobromit auf NH_3: RUPP u. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* **243**, 104; *C.-B.* **1905** I, 1482). — Bei Verwendung einer bestimmten, überschüssigen Hypobromitmenge läßt sich NH_3 durch jodometrische Ermittlung des Hypobromitüberschusses quantitativ bestimmen. P. ARTMANN u. A. SKRABAL (*Z. anal. Chem.* **46**, 5; *C.-B.* **1907** I, 667).

Zu S. 260, Z. 1 v. u. — Durch Natriumhypobromit hervorgerufene Farbenreaktionen mit Phenolen, Amidoprodukten und Alkaloiden: DEHN u. SCOTT (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1418; *C.-B.* **1908** II, 1638).

E. *Bromsäure.* — Zu S. 262, Z. 6 v. u. — Rk. zwischen $HBrO_3$ und Thioschwefelsäure: A. CASOLARI (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 609; *C.-B.* **1908** I, 888).

Zu S. 263, Z. 22 v. u. — Im Gegensatze zu LUTHER u. SCHILOW wird angenommen, daß das bei der Oxydation von HBr durch $HBrO_3$ freiwerdende Br unmittelbar und sofort auf As_2O_3 einwirkt, und daß darauf allein die „induzierende" Wrkg. des As_2O_3 bei dieser Rk. beruht. Bei der Einw. von $HBrO_3$ auf HJ und As_2O_3 wird nur ebenso viel As_2O_3 oxydiert, wie sich durch die Annahme, daß nur das J oxydierend wirkt, ber. läßt. Es ist also die Annahme von Zwischenprodukten von HOBr und $HBrO_3$ unnötig und unrichtig. Die Wrkg. von HJ auf $HBrO_3$ induziert nicht die Oxydation der As_2O_3, daher ist auch die

analoge Rk. der Oxydation von As_2O_3 durch das $HBrO_3$-HBr-Gemisch kein Fall von „chemischer Induktion". F. C. BOWMAN (*J. Phys. Chem.* **11**, 292; *C.-B.* **1907** II, 1479). — Die Rk. zwischen $HBrO_3$ und HJ wird durch Ferro- und Ferrisalz beschleunigt. W. F. GREEN (*J. Phys. Chem.* **12**, 389; *C.-B.* **1908** II, 1333). — Sie wird durch $K_2Cr_2O_7$ katalytisch beschleunigt. In den analogen Fällen: $HJO_3 + HBr$, $HJO_3 + HJ$, $HBrO_3 + HBr$, $HClO_3 + HBr$ werden die Oxydationsgeschwindigkeiten durch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ nicht beeinflußt. R. H. CLARK (*J. Phys. Chem.* **11**, 353; *C.-B.* **1907** II, 1586).

Zu S. 264 unter 6. — Die kathodische Reduktion von $HBrO_3$ zu Bromid geht über einen Zwischenkörper (bromige Säure oder weniger wahrscheinlich Brom). F. WEIGERT (*Z. physik. Chem.* **60**, 513; *C.-B.* **1907** II, 1723). — Über die B. von Anilinschwarz bei Verwendung von Bromat (und Jodat) als Oxydationsmittel s. F. ERBAN u. A. MEBUS (*Färber-Ztg.* **1907**, 50, 70; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 2088). — Bei Ggw. von Mineralsäuren wird Anilin zu Anilinschwarz oxydiert, bei Ggw. von Essigsäure dagegen in Dianilinochinonanil übergeführt. OSTROGOVICH u. SILBERMANN (*Bul. Soc. Stiinte din Bucuresci* **16**, 120; *C.-B.* **1908** I, 266).

Zu S. 265, Z. 23 v. u. — Die Bromate der seltenen Erden können durch Umsetzung der Sulfate mit Baryumbromat dargestellt werden. G. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 182; *C.-B.* **1908** I, 796).

Zu S. 266, Z. 8 v. u. — Während durch das Gemisch von KBr und $KBrO_3$ das Säureion aus $Al_2(SO_3)$ etwa zu $^5/_6$ abgespalten wird, entfernt das Jodid-Jodatgemisch bei längerer Einw. praktisch das gesamte Säureion. GOOCH u. OSBORNE (*Z. anorg. Chem.* **55**, 188; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 167; *C.-B.* **1907** II, 1482).

Zu S. 267, Z. 4 v. o. — Bei der Einw. von $KBrO_3$ auf Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 entstehen neben N und H_2O durch eine sekundäre Rk. NH_3 und N_3H; die Höchstausbeuten betrugen 9.77% NH_3 und 6.88% N_3H. BROWNE u. SHETTERLY (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 53; *C.-B.* **1908** I, 923).

BROM, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

II, A. *Ammoniumbromid.* — Zu S. 271, Z. 18 v. o. — Leitfähigkeit einer Lsg. von NH_4Br in Äthylalkohol: μ_∞ bei $18^0 = 36.1$ Siemens-Einheiten. P. DUTOIT u. RAPPEPORT (*J. Chim. Phys.* **6**, 545; *C.-B.* **1908** II, 1560).

Zu S. 271, Z. 23 v. o. — Innere Reibung von NH_4Br: F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 721; *C.-B.* **1908** II, 923).

Zu S. 271, Z. 17 v. u. — Wird PbO mit NH_4Br (und NH_4J) gepulvert verrieben und starkem Druck ausgesetzt, so entsteht $PbBr_2$ (und PbJ_2). Bei Verwendung von CuO entsteht ein Cuprioxybromid. OECHSNER DE CONINCK u. L. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 800; *C.-B.* **1907** II, 1592).

BROM UND SCHWEFEL.

Thiotrithiazylbromid. — Zu 279 unter C. — Entgegen CLEVER u. MUTHMANN wurde bei der Einw. von N_4S_4 auf S_2Br_2 in der Lsg. von CS_2 und in Benzol S_5N_4Br und nicht S_4N_3Br erhalten, dagegen in CCl_4-Lsg. Prodd., welche in ihren Eigenschaften S_4N_3Br ähneln. H. WÖLBLING (*Z. anorg. Chem.* **57**, 281; *C.-B.* **1908** I, 1520).

BROM UND CHLOR.

Chlorbrom. — Zu S. 283, Z. 20 v. u. — Dichtigkeitskurve der Mischungen von Br und Cl: L. W. ANDREWS u. CAILTON (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 688; *C.-B.* **1907** II, 774).

Hugo Ditz.

JOD.

II. *Vorkommen.* — Zu S. 287, Z. 24 v. u. — Über das Vorkommen von J in den Kalisalzlagern [eine Frage, welche für die Art ihrer B. von Interesse ist] liegen verschiedene, einander widersprechende Angaben vor. In der Mutterlauge aus der Verarbeitung eines bedeutenden Quantums Ferroferribromid zu KBr konnte J schon mit gewöhnlichen Reagentien von A. Frank (*Z. angew. Chem.* **20**, 1279; *C.-B.* **1907** II, 1013) nachgewiesen und quantitativ abgeschieden werden. Die Annahme, daß J in den Kalisalzlagern fehlen sollte (vgl. Rinne (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1031)), würde demnach auf einem Irrtum beruhen. Frank. Dagegen ist es E. Erdmann (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 1693) nicht gelungen, in den Endlaugen der Kalisalzverarbeitung oder im Salzthon oder im sogen. „Bromeisen", in welcher Form das Br der Endlaugen gewonnen wird, Jod analytisch nachzuweisen. — Nach H. E. Boeke (*Ber. Berl. Akad.* **1908**, 439; *Z. angew. Chem.* **21**, 705; *C.-B.* **1908** I, 990; **1908** II, 723) geht dem J die Fähigkeit, in die chemische Konstitution der Kalisalzlagerstätten einzugehen, ab.

Zu S. 290, Z. 14 v. o. — Jodgehalt von Laminaria: Tunmann (*Pharm. Ztg.* **48**, 505; *C.-B.* **1907** II, 633).

Zu S. 291, Z. 13 v. o. — Gehirn, Rückenmark, Fett und Knochen sind jodfrei; der Muskel zeigte einen geringeren Gehalt, dann folgen Leber, Niere, Speicheldrüse, Lunge, Magen, hierauf das Blut, die Haut und die Schilddrüse. O. Loeb (*Arch. exp. Path.* **56**, 320; *C.-B.* **1907** II, 81).

Zu S. 291, Z. 28 v. u. — In den verschiedenartigsten Rohmaterialien (Caliches) aus Chile und Bolivia konnten bedeutende Mengen an Jodaten nachgewiesen werden. Bei ihrer B. dürften Stickstoffoxyde mitgewirkt haben. F. W. Dafert (*Monatsh.* **69**, 235; *C.-B.* **1908** II, 630).

III. *Darstellung.* — Zu S. 291, hinter 2, η). — Das aus Algen in Freiheit gesetzte Jod wird mit Vaselinöl (dem Schweröl aus den galizischen Petroleumsorten) extrahiert. Aus der Lsg. wird das J mit Wasserdampf übergetrieben, wobei die Kohlenwasserstoffe nicht mitgerissen werden. Société Française la Norgine (*D. R.-P.* 184692; *C.-B.* **1907** II, 653). — Tangasche und ihre Ausnutzung zur Darst. von Jod: H. Bull (*Tidsskr. Kemi, Farmaci og Terapi* **5**, (1908); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 552).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 296 unter a). — Bei niederer Temp. entstehen dendritenartige Kristalle, bei höherer rhombische. Jene erhält man auch aus Lsgg. in CS_2, Petroleumäther, $CHCl_3$, A. bei rascher Verdampfung, diese bei langsamer. Die verschiedenen Kristallformen sind von v. Fedoroff (*Bull. Acad. Pétersb.* [5] **22**, (1907) 287) gemessen worden. Die Dampftension beider Formen ist gleich. Die dendritenartigen Kristalle entstehen unter 46° bis 47°, darüber die rhombischen Tafeln. Die Existenzgrenze liegt also bei 46.5 $\pm$ 0.5. Beide Formen haben optisch-metallische Eigenschaften. V. Kurbatoff (*Z. anorg. Chem.* **56**, 230; *J. russ. phys. Ges.*; *C.-B.* **1908** I, 208, 1027).

Zu S. 297 unter g). — In der Luftleere sublimierten von 20 g J bei 100° und 11 mm Druck in 1/2 Stunde 6.92 g (Schmp. 114°). R. Kempf (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, 201; *C.-B.*

1908 II, 1407). — Demonstration der Verflüchtigung des J: F. SCRIBA (*Z. physik.-chem. Unterr.* **20**, 320; *C.-B.* **1907** II, 1584).

Zu S. 299 unter h). — Atomwärme zwischen —188° und +18°: 6.2. NERNST u. LÖWENSTEIN; vgl. NERNST (*Theoret. Chemie*, 5. Aufl. (1907) 178).

Zu S. 301, Z. 16 v. o. — Ein diskontinuierliches Spektrum tritt nur bei dünnen Schichten auf. Bei dicken [vgl. FREDENHAGEN (*Physikal. Z.* **8**, 182; *C.-B.* **1907** I, 1381)] ist ein kontinuierliches zu erwarten. R. W. WOOD (*Physikal. Z.* **8**, 517; *C.-B.* **1907** II, 1385).

Zu S. 302 bis 304 unter l). — Verteilung von J zwischen W. und organischen Lösungsmitteln: O. SACKUR (*86. Jahresb. schles. Ges. vaterl. Kultur, Naturwiss. Sekt.*, 1; *C.-B.* **1908** II, 472). — Diffusionskonstante für Lsgg. von J in CS_2 und Benzol ber. M. v. WOGAU (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **6**, 542; *C.-B.* **1908** II, 923). — J weist in Nitrobenzol-Lsg. eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit auf (die jedoch bedeutenden zeitlichen Veränderungen unterworfen ist), in Toluol-Lsg. keine meßbare Leitfähigkeit L. BRUNER (*Anz. Akad. Krakau* **1907**, 731; *C.-B.* **1908** I, 1171). — In der Lsg. von J in Phosgen ergab sich das Mol.-Gew. zu 264, in Äthylchlorid zu 253 (ber. für J_2 254). E. BECKMANN u. F. JUNKER (*Z. anorg. Chem.* **55**, 371; *C.-B.* **1907** II, 1771). — Nach TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, 9; *C.-B.* **1906** II, 655) besteht die Adsorption von J durch Kohle in der B. einer festen Lsg. im Innern des festen Stoffes, nach FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **57**, 385; *C.-B.* **1907** I, 441) in einer Kondensation an der Oberfläche. Nach O. CH. M. DAVIS (*J. Chem. Soc.* **91**, 1666; *C.-B.* **1908** I, 90) sind beide Ursachen maßgebend. — Die elektrische Leitfähigkeit einer CuJ-Schicht nimmt in gesättigtem Joddampf oder einer gesättigten Jod-Lsg. zu. Es scheint sich eine feste Lsg. von J in CuJ zu bilden. K. BÄDEKER (*Physikal. Z.* **9**, 431; *C.-B.* **1908** II, 386).

Zu S. 304 unter m). — Leitfähigkeit: VON HASSLINGER (*Monatsh.* **28**, 173; vgl. *Elektrochem. Z.* **14**, 206; *C.-B.* **1908** I, 789).

Zu S. 304 unter n). — Zusammendrückbarkeit: TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1142). — Atomionisation durch α-, β- und γ-Strahlen: KLEEMANN (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 220; *C.-B.* **1907** II, 128).

V. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 306 unter 3. — Einw. von J auf Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide und Thiosulfate: F. DUHIQUE-MAYER (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **11**, 273; *C.-B.* **1908** II, 1124).

Zu S. 307 unter 7. — Reaktionsfähigkeit des J auf Hg und auf die Metalle im allgemeinen: M. C. SCHUYTEN (*Chem. Ztg.* **31**, 1135: **32**, 619; *C.-B.* **1908** I, 443; **1908** II, 1010).

Zu S. 307, Z. 13 v. u. — Die Einw. von J auf $AgNO_3$ wird gewöhnlich durch die Gleichung: $6AgNO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6HNO_3$ (I.) ausgedrückt. Da aber bekannt ist, daß überschüssiges J mit $AgJO_3$ leicht reagiert nach: $5AgJO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + 6HJO_3$ (II.), so müßte unter diesen Bedingungen die Rk. zwischen $AgNO_3$ und J in folgender Weise vor sich gehen: $5AgNO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + 5HNO_3 + HJO_3$ (III.). Nur wenn $AgNO_3$ im Überschuß genommen wird, muß die Einw. nach (I.) ausgedrückt werden. Der Verlauf der Rk. nach (III.) wurde bestätigt. Man kann sich dieser Rk. bedienen, um jodometrische Bestimmungen vorzunehmen (Titerstellung von $Na_2S_2O_3$), den Titer von Alkalien einzustellen und den Wirkungswert von $AgNO_3$-Lsgg. zu bestimmen. W. PAWLOFF u. L. SCHEIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 943; *C.-B.* **1908** I, 167).

Zu S. 308, Z. 14 v. u. — In der Jodstärke liegt eine feste Lsg. vor. M. KATAYAMA (*Z. anorg. Chem.* **56**, 209; *C.-B.* **1908** I, 239). S. auch M. PADOA (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 214; *C.-B.* **1908** I, 1457).

Zu S. 308 unter 10. — Jod ruft beim Erhitzen in der Luftleere mit Rb_2O, K_2O und Na_2O lebhaftes Glühen ohne Gasentwicklung hervor. Das Rk.-Prod. gibt mit W. eine farblose Lsg., aus der verd. Säuren J fällen. RENGADE (*Compt. rend.* **144**, 753; *C.-B.* **1907** II, 16). — Unterphosphorige Säure wird durch J bei Ggw. von freier Säure zu phosphoriger Säure, bei Ggw. von Alkali weiter zu Phosphorsäure oxydiert. Die kinetische Unter-

suchung bestätigt den katalytischen Einfluß der Wasserstoffionen auf die erste Stufe der Rk. D. D. STEELE (*J. Chem. Soc.* **91**, 1641; *C.-B.* **1908** I, 102). — Nickelkarbonyl und J setzen sich in komplexer Rk. um, selbst wenn einer der beiden Stoffe im Überschusse angewendet wird; liegt Nickelkarbonyl in einem großen Überschusse vor, so verläuft die Rk. zunächst stetig, bis sie ohne vorheriges Anzeichen plötzlich aufhört. F. E. F. LAMPLOUGH (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 29: *C.-B.* **1908** II, 132). — B. von Nebeln bei der Einw. von Radiumemanation auf Jod: S. CURIE (*Compt. rend.* **147**, 379; *C.-B.* **1908** II, 1239).

VI. *Jod und Wasser.* — Zu S. 309, Z. 12 v. u. — Löslichkeit von Jod in W. (Sättigung in 1 bis 2 Tagen) nach H. HARTLEY u. CAMPBELL (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 58; *J. Chem. Soc.* **93**, 741; *C.-B.* **1908** I, 2129):

bei 18°	25°	35°	45°	55°
0.2765	0.3395	0.4661	0.6474	0.9222 g J auf 1000 g Wasser.

Zu S. 310, Z. 4 v. o. — In KJO_3-Lsg. löst sich (zum Unterschied von KJ-Lsg.) Jod wie in reinem Wasser. PIO LAMI (*Boll. Chim. Farm.* **47**, 435; *C.-B.* **1908** II, 755). — Die Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte von Jod in Essigsäure und Wasser steigen mit steigender Jodkonzentration. CH. L. PARSONS (*J. Phys. Chem.* **11**, 659; *C.-B.* **1908** I, 1603).

VII. *Atomgewicht.* — Zu S. 311, Z. 11 v. o. — 126.92. INTERNATIONALE ATOMGEWICHTSKOMMISSION (1909). Über das Atomgewicht von J s. auch G. D. HINRICHS (*Monit. scient.* [4] **22** I, 155, *C.-B.* **1908** I, 1240).

IX. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 311 unter IX. — Die violette Lsg. in $CHCl_3$ nimmt bei der Abkühlung die gelbbraune Färbung der alkoh. Lsg. an. Für die Ansicht, daß es sich bei diesen verschieden gefärbten Lsgg. um verschiedene Energiezustände des J handelt, spricht auch die verschiedene therapeutische Wirkung. Die violette Lsg. greift die Haut nicht an. L. CARCANO (*Boll. Chim. Farm.* **47**, 5; *C.-B.* **1908** I, 1076). Vgl. auch CHASSEVANT (*Soc. de Thérapeut., Séance* 27./12. 1905). — Wirkt in allen Fällen, wo es in das Ion übergehen kann, ungemein fördernd auf die Magensekretion. J. FEIGL (*Biochem. Z.* **8**, 467; *C.-B.* **1908** I, 1476). — Jodverteilung unter pathologischen Verhältnissen: R. VON DEN VELDEN (*Biochem. Z.* **9**, 54; *C.-B.* **1908** I, 1733).

X. *Analytisches.* — Zu S. 311, unter X, A. — Nachweis: TUNMANN (*Pharm. Z.* **48**, 505; *Chem. Ztg.* **31**, (1907), *Rep.*, 332).

Zu S. 312, Z. 25 v. o. — Zur Titerstellung von $Na_2S_2O_3$-Lsg. wird eine bestimmte Menge $AgNO_3$ mit überschüssigem J bis zur Entfärbung gekocht, dann überschüssiges Jodid zugesetzt und das ausgeschiedene J titriert. PAWLOFF u. SCHEIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 943; *C.-B.* **1908** I, 167). (Vgl. S. 434.) — Die Titerstellung von $Na_2S_2O_3$-Lsg. kann durch H_2O_2 bei Ggw. einer bestimmten Menge NaOH und Rücktitration des überschüssigen NaOH durch n./10-Säure erfolgen. BESSON (*Collegium* **1907**, 193; *C.-B.* **1907** II, 177). — Vergleich zwischen Bernsteinsäure, As_2O_3 und AgCl als Urtiter in der Jodometrie: PHELPS u. WEED (*Z. anorg. Chem.* **59**, 120; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 143; *C.-B.* **1908** II, 903); TH. MILOBENDSKI (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 1404; *C.-B.* **1908** I, 1210).

Zu S. 312, Z. 31 v. o. — Physikalisch-chemische Grundlagen der Rk. zwischen As_2O_3 und J: E. W. WASHBURN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 31; *C.-B.* **1908** I, 2059).

Zu S. 312, Z. 17 v. u. — Anstatt der Lsgg. bestimmter Mengen J in $CHCl_3$ wird als Kontroll-Lsg. bei der kolorimetrischen Bestimmung des J eine Lsg. von Fuchsin S in angesäuertem W. empfohlen. ATHERTON SEIDELL (*J. Biol. Chem.* **3**, 391; *C.-B.* **1907** I, 2076).

Zu S. 312, Z. 9 v. u. — Best. des Jodgehaltes im rohen oder sublimierten Jod: H. CORMIMBŒUF (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 307; *C.-B.* **1907** II, 1355).

XI. *Anwendung.* — Zu S. 313, Z. 8 v. o. — In der Analyse: H. INGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 314; *C.-B.* **1908** I, 2060); E. WAKE u. H. INGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 315; *C.-B.* **1908** I, 2060); A. MC GILL (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 847; *C.-B.* **1907** II, 1124); A. LEYS (*Bull.*

soc. chim. [4] **1**, 633; *C.-B.* **1907** II, 1233); H. Cormimbœuf (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 395; *C.-B.* **1907** II, 1870); Jean (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, 134; *C.-B.* **1900** I, 1107); Boudet (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 760; *C.-B.* **1906** II, 1291).

JOD UND WASSERSTOFF.

Jodwasserstoff. — II. *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 313 ff. unter II, A. — Darst. von trockenem, reinem HJ-Gas. O. Ruff (*Ber.* **41**, 3738; *C.-B.* **1908** II, 1805).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 318 unter III, B. — Verdampfungswärme von fl. HJ (abweichend von dem ber. Wert) $18 \cdot 8 \times 10^{10}$ Ergs. Elliot u. Mc Intosh (*J. Phys. Chem.* **12**, 163; *C.-B.* **1908** II, 570). — Über die physikalischen Konstanten von fl. HJ s. auch K. Olszewski (*Anz. Akad., Krakau* **1908**, 375, 483; *C.-B.* **1908** II, 1327). — Über die Löslichkeit von Essigsäure in fl. HJ s. S. 437.

Zu S. 320 unter b). — Leitfähigkeiten von HJ in Pyridin: A. Hantzsch u. K. S. Caldwell (*Z. physik. Chem.* **61**, 227; *C.-B.* **1908** I, 261).

IV. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 322 unter 2. — Daß der Zerfall von HJ beim Erwärmen im Dunkeln als Rk. zweiter Ordnung, beim Bestrahlen mit Sonnenlicht als Rk. erster Ordnung vor sich geht, ist erwiesen. Innerhalb der verwendeten Schichtendicke tritt keine wesentliche Absorption des wirksamen Lichtes ein. M. Bodenstein (*Z. physik. Chem.* **61**, 447; *C.-B.* **1908** I, 1142). Vgl. S. 322.

Zu S. 323, Z. 12 v. o. — Bei der photochemischen Oxydation von HJ wird beim Arbeiten mit ganz reinem HCl die Geschwindigkeit der untersuchten Rk. sowohl im Dunkeln wie auch im Lichte durch dieselbe empirische Gleichung: $\frac{-d[O_2]}{dt} = K[O_2][KJ]^{2/3}[HCl]^{2/3}$ wiedergegeben. Dagegen wird der Exponent n durch Ggw. eines positiven Katalysators (z. B. $CuSO_4$) geändert. Ferner wird eine allgemeine Gleichung für die Geschwindigkeit der photokatalytischen Oxydation des HJ durch O angegeben. Joh. Plotnikow (*Z. physik. Chem.* **64**, 215; *C.-B.* **1908** II, 1850). — Die Rkk. in einem belichteten Gemenge von O, H_3PO_3 und HJ setzen sich aus zwei Vorgängen zusammen: 1. $HJ + {}^1/_2O = J + {}^1/_2H_2O$, welche Rk. im Dunkeln langsam, im Lichte rasch verläuft und deren Kinetik Plotnikow (*Z. physik. Chem.* **58**, (1907) 214) gemessen hat, und 2. ${}^1/_2H_3PO_3 + {}^1/_2H_2O + J = {}^1/_2H_3PO_4 + HJ$, die rasch verläuft, wobei Licht ohne Einfluß ist und deren Kinetik von Federlin (*Z. physik. Chem.* **41**, 565; *C.-B.* **1902** II, 925) gemessen wurde. Die Gesamtreaktion: $H_3PO_3 + {}^1/_2O = H_3PO_4$ geht in Abwesenheit des Katalysators HJ weder im Lichte noch im Dunkeln meßbar vor sich; der Vorgang charakterisiert sich als eine photochemische Katalyse. Es wurde die Kinetik der Einzel-Rkk., dann die der Gesamt-Rk. gemessen. Die Gleichgewichtskonzentration ist proportional der Lichtstärke, ferner proportional der Geschwindigkeit der photochemischen Rk. und umgekehrt proportional der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion. R. Luther u. J. Plotnikow (*Z. physik. Chem.* **61**, 513; *C.-B.* **1908** I, 1822). — Aus einer wss. Lsg. von HJ machen γ-Strahlen des Ra allein mehr J frei als β- und γ-Strahlen zusammen, weil offenbar die β-Strahlen vorzugsweise die entgegengesetzte Rk. begünstigen. H. Jermain M. Creighton u. A. Stanley Mackenzie (*Am. Chem. J.* **39**, 474; *C.-B.* **1908** I, 2009).

Zu S. 323 unter 5. — Das bei anderen Rkk. katalytisch wirkende Ferrocyanid des kolloidalen Fe hat keine Wrkg. auf die Oxydation der HJ durch H_2O_2, wohl aber das Sulfocyanid des kolloidalen Eisens. J. Wolff u. E. de Stoecklin (*Compt. rend.* **146**, 1415; *C.-B.* **1908** II, 578). — Jod-Jodionen-Katalyse des H_2O_2: E. Abel (*Z. Elektrochem.* **14**, 598; *C.-B.* **1908** II, 1331; vgl. a. *Z. Elekrochem.* **14**, 630; *C.-B.* **1908** II, 1332). Vgl. auch bei HOJ.

Zu S. 325 unter 12. — Induktion durch Ferrosalz bei der Rk. zwischen HJ und Chromsäure s. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 109); W. MANCHOT u. O. WILHELMS (*Ann.* **325**, (1902) 106); A. SKRABAL (*Die induzierten Reaktionen, Stuttgart* **1908**, 333). — Bei der Reduktion von CrO_3 durch HJ kann bei Ggw. von Vanadinsäure höchstens eine 1%ige Beschleunigung der Jodausscheidung stattfinden. Bei Essigsäure und dreiwertigem Vd tritt dieselbe Induktion ein wie bei H_2SO_4; dagegen ist die Induktion sehr klein in essigsaurer Lsg. mit einem Überschusse von Natriumacetat. Weitere Verss. wurden mit Uranosulfat als Induktor, mit Chromosalzen und SO_2 mit KJ als Akzeptor, mit KBr als Akzeptor bei Ggw. von Vanado-, Vanadi- und anderen Salzen gemacht. Die Chromsäure wird wahrscheinlich in folgenden Stufen reduziert: $Cr(OH)_6$ + Reduzens → $Cr(OH)_5$ → $Cr(OH)_4$ → $Cr(OH)_3$. R. LUTHER u. TH. F. RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **54**, 1; *C.-B.* **1907** II, 376).

Zu S. 326, Z. 10 v. o. — Essigsäure löst sich in fl. HJ unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und B. einer viskosen Fl., aus der sich beim Stehen eine kristallinische Verb., Schmp. —50°, abscheidet. Auch Methyläthyläther löst sich unter starker Wärmeentwicklung in fl. HJ. MC INTOSH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1097; *C.-B.* **1908** II, 937).

VII. *Jodide.* — Zu S. 326, Z. 18 v. u. — Darst. der wasserfreien Jodide des Fe, Ni, Ur, Si und Al aus den Elementen und J bei höherer Temp.: GUICHARD (*Compt. rend.* **145**, 807; *C.-B.* **1908** I, 7).

Zu S. 327, Z. 24 v. o. — Viskosität nicht wss. Lsgg. von KJ: GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1077; *C.-B.* **1908** II, 1333). — Leitfähigkeit geschmolzener Jodide: K. ARNDT (*Z. Elektrochem.* **13**, 509; *C.-B.* **1907** II, 1045); ARNDT u. GESSLER (*Z. Elektrochem.* **14**, 662; *C.-B.* **1908** II, 1405).

Zu S. 331, Z. 20 v. o. — Rk. zwischen $K_3Fe(CN)_6$ und KJ: G. JUST (*Z. physik. Chem.* **63**, 513; *C.-B.* **1908**, II, 1423).

Zu S. 331, Z. 22 v. o. — Bei Ggw. von Trichloressigsäure führt die Reduktion von Vanadinsäure durch KJ quantitativ zu V_2O_4, so daß Trichloressigsäure zur jodometrischen Bestimmung der Vanadinsäure verwendet werden kann. Die Rk. wurde auch bei Ggw. von Essigsäure untersucht. WARYNSKI u. MDIVANI (*Monit. scient.* [4] **22** II, 527; *C.-B.* **1908** II, 763).

Zu S. 331, Z. 7 v. u. — Einw. von H_3AsO_4 auf KJ: L. ROSENTHALER (*Z. anal. Chem.* **46**, 714; *C.-B.* **1908** I, 170) (jodometrische Best. des Mg); jodometrische Best. von As und Sb in Ggw. von Cu: F. H. HEATH (*Z. anorg. Chem.* **59**, 87; *C.-B.* **1908** II, 636) — Einw. von KJ und HCl auf Antimonsäure und titrimetrische Best. des Sb: A. KOLB u. R. FORMHALS (*Z. anorg. Chem.* **58**, 189, 202; *C.-B.* **1908** II, 139, 140). — Jodometrische Best. von Mennige: P. BECK (*Z. anal. Chem.* **47**, 465; *C.-B.* **1908** II, 828). — Bringt man die Oxyde des U, Th, Fe, Co, Mn, Cu, Ni usw., welche durch Glühen der entsprechenden Nitrate, Chloride oder Sulfate erhalten worden sind, in eine konz. mit etwas Stärke versetzte Lsg. von KJ, so färbt sich dieselbe auch bei Abwesenheit von Luftsauerstoff mehr oder weniger rasch blau. Die gleiche Wrkg. haben einige Mineralien, wie Turmalin, Cleveit, Pechblende usw.; die stärkste die Pechblende von Joachimstal. B. SZILARD (*Compt. rend.* **145**, 433; *C.-B.* **1907** II, 1306).

Zu S. 332, Z. 6 v. u. — Rk. zwischen $CuSO_4$ und KJ: BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **16** I, 528; *C.-B.* **1907** II, 128).

Zu S. 334, Z. 31 v. u. — Jodmerkurate des Tl und Al: A. DUBOIN (*Compt. rend.* **146**, 1027; *C.-B.* **1908** II, 22).

Zu S. 334, Z. 19 v. u. — Jodopentaminkobaltisalze: A. WERNER (*Ber.* **41**, 3007; *C.-B.* **1908** II, 1334). — Verbb. des S mit gewissen Jodiden (AsJ_3, SbJ_3, PJ_3, SnJ_4): V. AUGER (*Compt. rend.* **146**, 477; *C.-B.* **1908** I, 1250). — Doppelverbindungen aus GLUCOSE und NaJ: J. A. WÜLFING (*D. R.-P.* 196605 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1588); H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner., Beilage-Bd.* **8**, 515).

Zu S. 334, Z. 13 v. u. — Empfindlichkeit der verschiedenen Pflanzenarten gegen KJ: UCHIYAMA (*Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan* **1**, Nr. 2, 37; *C.-B.* **1908** I, 880).

Zu S. 334, Z. 7 v. u. — Ausscheidung von J bei Verabreichung von KJ (und Sajodin $(C_{22}H_{48}O_2J)_2Ca$): E. ABDERHALDEN u. K. KAUTZSCH (*Z. exp. Path.* **4**, 716; *C.-B.* **1908** I, 874). —

Eine minimale Fütterung von KJ hat keinen Einfluß auf die Verteilung des J in den einzelnen Organen. O. Loeb (*Arch. exp. Path.* **56**, 320; *C.-B.* **1907** II, 81). — Verteilung des J bei den tuberkulösen Tieren: O. Loeb u. L. Michaud (*Biochem. Z.* **3**, (1907) 307; *Chem. Ztg.* **31**, (1907), *Rep.*, 322). — Übergang von Jodid in die Frauenmilch: C. J. Bucura (*Z. exp. Path.* **4**, 398; *C.-B.* **1907** II, 1540). — Einfluß von KJ auf die Aktivität des Ptyalins: Neilson u. Terry (*Am. J. Physiol.* **22**, 43; *C.-B.* **1908** II, 719).

VIII. *Analytisches.* — Zu S. 335, Z. 6 v. o. — Mkr. Nachweis: Tunmann (*Pharm. Z.* **48**, 505; *C.-B.* **1907** II, 633).

Zu S. 335, Z. 35 v. o. — Nachweis von Jodiden neben Bromiden (durch Natriumperborat): Luis Trucco F. (*Chem. Ztg.* **31**, (1907), *Rep.*, 574).

Zu S. 336, Z. 7 v. u. — Quantitative Best. von J in organischen Substanzen: van Itallie (*Arch. Pharm.* **227**, 1132; *C.-B.* **1890** I, 396); auch Tunmann.

Zu S. 337, Z. 4 v. o. — Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen: J. Moir (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 233; *C.-B.* **1908** I, 1210).

Zu S. 338, Z. 5 v. o. — Best. von Jodiden in Ggw. von Bromiden und Chloriden: E. Riegler (*Z. anal. Chem.* **46**, 315; *C.-B.* **1907** II, 179) (Oxydation in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ und gasometrische Best. des Jodats durch Hydrazinsulfat). — Trennung von Cl, Br und J nur durch H_2O_2 in saurer Lsg.: P. Jannasch (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, 28; *C.-B.* **1908** II, 348).

Zu S. 338, Z. 11 v. o. — Wertbestimmung von KJ- und NaJ-Würfeln des Handels: P. Fiora (*Boll. Chim. Farm.* **47**, 401; *C.-B.* **1908** II, 988).

Perjodide oder Polyjodide.

Zu S. 338ff. — In Nitrobenzol-Lsg. sind KJ_9, KJ_7, KJ_5 und KJ_3 existenzfähig, welche durch stufenweise Dissoziation unter Abspaltung von J_2 ineinander übergehen. Eine Lsg. der Zus. KJ_3 enthält 0.016% des durch $Na_2S_2O_3$ bestimmbaren J als ungebundenes J und entsprechend die Lsgg. KJ_5 2.5%, KJ_7 14%, KJ_9 26%; die mit J gesättigte KJ-Lsg. in Nitrobenzol enthält pro Mol. KJ 5.50 Mol. J_2, von denen 68% gebunden sind, was der Verb. $KJ_{8.5}$ entspricht. H. M. Dawson (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 181; *J. Chem. Soc.* **93**, 1308; *C.-B.* **1908** II, 925). — Die B. von Perjodiden beim Zusammengeben einer Jod-Lsg. und der Lsg. eines Jodids läßt sich mit Hilfe des ultravioletten Absorptionsspektrums feststellen, das durch starke allgemeine Absorption und zwei Absorptionsbanden ausgezeichnet ist, während weder eine $^1/_{100}$-n. Lsg. von J noch die verd. wss. Lsg. von Jodiden irgendeine charakteristische Absorption zeigt. Die Spektra von $^1/_{1000}$-n. Lsg. von J nach Zusatz von überschüssigem NaJ, KJ, BaJ_2, MgJ_2, CdJ_2, AlJ_3, HJ, NH_4J und $N(CH_3)_4J$ sind identisch. Der Zutritt eines Jodids ruft auch einen deutlich sichtbaren Farbenwechsel von Rotbraun nach Gelb hervor. Das völlig gleichartige Verhalten dieser Lsgg. läßt darauf schließen, daß in ihnen dasselbe Ion, wahrscheinlich J_3, enthalten ist. Die Existenz von Bromidperjodiden und Chloridperjodiden läßt sich in ähnlicher Weise nachweisen. KJ vermag viel mehr J zu binden als die äquivalenten Mengen KBr und KCl. Die Beständigkeit der Perjodide scheint mit dem Mol.-Gew. des vorhandenen Halogenids zuzunehmen. Fluorid-Perjodide scheinen nicht zu entstehen. Die B. des blauen Stärkejodids scheint von der Anwesenheit von Perjodiden abhängig zu sein. Ch. Kenneth Tinkler (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 137; *J. Chem. Soc.* **91**, 996; *C.-B.* **1907** II, 512). — Das Absorptionsspektrum des J_3-Ions verschwindet beim Erwärmen auf 30° und erscheint beim Abkühlen mit einer durch Verflüchtigung des J hervorgerufenen Veränderung wieder. Tinkler (*J. Chem. Soc.* **93**, 1611; *C.-B.* **1908** II, 1489). — In der Lsg. von J und KJ in W. glaubt Ch. L. Parsons (*J. Phys. Chem.* **11**, 659; *C.-B.* **1908** I, 1603) nicht an die B. eines Komplexes KJ_3 und zieht zum Beweis dafür und für die Annahme einer Lsg. von J in KJ die Messungen von Abegg u. Hamburger (*Z. anorg. Chem.* **50**, 403; *C.-B.* **1906** II, 1383 heran. KJ kann von dem J durch Dialyse getrennt werden. Parsons. — Polyjodide des K, Rb und Cs: H. W. Foote u. W. C. Chalker (*Am. Chem. J.* **39**, 561; *C.-B.* **1908** II, 16). — Stromspannungskurven in J-KJ-Lsgg.: E. Brunner (*Z. physik. Chem.* **63**,

487; *C.-B.* **1908** II, 1765). — Auf Grund von Überführungs-Verss. mit J-KJ-Lsgg., Best. des Leitvermögens und der Löslichkeit des J wird für das Ion die Formel KJ_2, für das nicht dissoziierte Mol. die Formel KJ_3 abgeleitet. PIO LAMI (*Boll. Chim. Farm.* **47**, 435; *C.-B.* **1908** II, 755). — Zus. des Kaliumbleiperjodids: A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 97; *C.-B.* **1908** II, 1493).

JOD UND SAUERSTOFF.

B. *Unterjodige Säure.* — Zu S. 342, Z. 24 v. u. — Zur Kenntnis der Hypojodite in stark alkalischer Lsg. s. A. SKRABAL (*Monatsh.* **28**, 319; *C.-B.* **1908** II, 372).

Zu S. 342, Z. 11 v. u. — Der Zerfall von JCl in wss. Lsg. erfolgt nach: $JCl + H_2O \rightleftarrows HOJ + HCl$. Dieses Gleichgewicht stellt sich auch in der HÜBL'schen Jod-Lsg. ein. VAN LEENT (*Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 661). S. a. WIJS (*Z. angew. Chem.* **14**, (1898) 291).

Zu S. 343, Z. 2 v. o. — Die Möglichkeit der vorübergehenden B. von HOJ bei der Einw. von HJO_3 auf HJ wurde von C. MEINEKE (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 2) ausgesprochen. Später wurde von SKRABAL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 550) und BRAY (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 463) gezeigt, daß ganz allgemein bei der Oxydation von HJ zu J und bei der Reduktion von J zu Jodion die primäre B. von HOJ anzunehmen ist. Vgl. SKRABAL (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **116**, (1907) 11).

Zu S. 343, Z. 6 v. o. — Bei der Oxydation von $Na_2S_2O_3$ durch H_2O_2, katalysiert durch Jodionen, verläuft die Hauptreaktion nach: $H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = 2H_2O + S_4O_6''$, die Zwischenreaktion nach: $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$ (meßbar) und $JO' + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + J' + S_4O_6''$ (sehr schnell). E. ABEL (*Z. Elektrochem.* **13**, 555; *C.-B.* **1907** II, 1147). — Jodionen katalysieren die H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Rk. durch Schaffung eines neuen Reaktionsweges. Die erste Phase desselben: $H_2O_2 + J' = JO' + H_2O$ wird durch Wasserstoffionen beschleunigt. $Na_2S_2O_3$ wird durch Hypojodite direkt mit sehr großer Geschwindigkeit zu Tetrathionat oxydiert; diese Rk. verläuft nicht notwendig über intermediär ausgeschiedenes Jod. E. ABEL (*Monatsh.* **28**, 1239; *C.-B.* **1908** I, 595). S. auch E. ABEL (*Z. Elektrochem.* **14**, 589, 630; *C.-B.* **1908** II, 1331, 1332).

Zu S. 344, Z. 3 v. o. — Einw. der naszierenden HOJ auf die ungesättigten Säuren: J. BOUGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **15**, 296; *C.-B.* **1908** II, 1954).

H. *Jodsäureanhydrid.* — Zu S. 348, Z. 16 v. o. — Bestimmung von CO in atmosphärischer Luft mittels J_2O_5; J. LIVINGSTONE R. MORGAN u. JOHN E. MC WHORTER (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1589; *C.-B.* **1908** I, 171); im Tabakrauch: J. TOTH (*Rev. int. falsif.* **21**, 8; *C.-B.* **1908** I, 2212). Vgl. auch M. PELLET (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, 1649; *C.-B.* **1907** II, 1554); F. JEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] **17**, 418; *C.-B.* **1903** I, 1276).

J. *Jodsäure.* — Zu S. 348, Z. 7 v. u. — B. und Darst. bei der Einw. des elektrischen Stromes auf Jod: D. REICHINSTEIN (*Das Amphoteritätsproblem und die elektromotorische Wirksamkeit, Dissert., Leipzig* **1908**, 22.).

Zu S. 348, Z. 4 v. u. — B. von HJO_3 bei der Einw. von J auf $AgNO_3$ aus primär gebildetem $AgJO_3$: PAWLOFF u. SCHEIN. (Vgl. bei J.)

Zu S. 350, Z. 21 v. o. — Die B. von Jodat aus Hypojodit in alkal. Lsg. verläuft quantitativ über J, und dieses reagiert mit dem in der Lsg. im Überschuß vorhandenen Hypojodit unter B. von NaJ_3O bzw. HJ_3O („untertrijodige Säure", analog der Trijodjodwasserstoffsäure HJ_3) und verhält sich demgemäß wie freies Jod. In Übereinstimmung mit E. L. C. FORSTER wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung der zweiten Potenz der Hypojodit- und der ersten Potenz der Jodidkonzentration direkt und der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration indirekt proportional ist. A. SKRABAL (*Monatsh.* **28**, 319; *C.-B.* **1908** II, 372).

Zu S. 356 unter 9. — Kathodische Reduktion von HJO_3: F. WEIGERT (*Z. physik. Chem.* **60**, 513; *C.-B.* **1907** II, 1723).

Zu S. 356 unter 10. — Bei der Einw. von HJO_3 in saurer Lsg. auf $Na_2S_2O_3$ erfolgt die Rk. nach: $6H_2S_2O_3 + HJO_3 = 3H_2S_4O_6 + HJ + 3H_2O$. Es entwickelt sich stets wenig H_2S sekundär nach: $H_2S_4O_6 + HJO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + HJ + H_2S$. A. Casolari (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 609; *C.-B.* **1908** I, 888). — Bei Ggw. von Mineralsäuren wird Anilin zu Anilinschwarz oxydiert, bei Ggw. von Essigsäure in Azophenin übergeführt. Ostrogovich u. Silbermann (*Bul. Soc. de Stiinte din Bucuresci* **16**, 120; *C.-B.* **1908** II, 266).

Zu S. 359, Z. 3 v. o. — Darst. von Cerijodat: Barbieri (*Atti dei Linc.* [5] **16** I, 644; *C.-B.* **1907** II, 206). — $RbJO_3$ und $CsJO_3$: Th. V. Barker (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 305; *J. Chem. Soc.* **93**, 15; *C.-B.* **1908** I, 796).

Zu S. 360, Z. 18 v. o. — Kocht man Ammoniummolybdat mit einer KJ-KJO_3-Lsg., treibt das frei werdende J über und fängt es in angesäuerter KJ-Lsg. auf, so wird die der Molybdänsäure entsprechende Menge gefunden. S. E. Moody (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 76; *C.-B.* **1908** I, 711).

Zu S. 362, Z. 24 v. u. — Bei der Einw. von KJO_3 auf Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 entsteht (im Gegensatz zu $KClO_3$ oder $KBrO_3$, vgl. dort) kein N_3H oder NH_3. A. W. Browne u. Shetterly (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 53; *C.-B.* **1908** I, 923).

Zu S. 364, Z. 8 v. o. — Best. von HJO_3 in saurer Lsg. mit $Na_2S_2O_3$: A. Casolari. — S. ferner H. Brunner u. R. Mellet (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 33; *C.-B.* **1908** I, 671). — Best. von Jodat bei Ggw. von Chlorat (durch Titration des durch KJ und überschüssige Essigsäure ausgeschiedenen J mittels $Na_2S_2O_3$): Gibson u. Grieb (*Analyst* **32**, 381; *C.-B.* **1908** I, 671).

M. *Perjodsäure.* — Zu S. 370 unter VII, b). — Perjodate des K, Na, Rb, Cs: Th. V. Baker (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 305; *J. Chem. Soc.* **93**, 15; *C.-B.* **1908** I, 796).

JOD UND STICKSTOFF.

Ammoniumjodid. — Zu S. 382, Z. 35 v. o. — Der Gleichgewichtsdruck von verdampfendem NH_4J bei Dissoziation in NH_3 und HJ (357°) erhöht sich erheblich, wenn man das sich langsam einstellende Dissoziationsgleichgewicht des entstandenen HJ abwartet. R. Abegg (*Z. physik. Chem.* **63**, 623; *C.-B.* **1908** II, 1851).

Zu S. 383, Z. 8 v. o. — Leitfähigkeit alkoh. Lsgg.: P. Dutoit u. H. Rappeport (*J. Chim. Phys.* **6**, 545; *C.-B.* **1908** II, 1560).

Zu S. 383, Z. 19 v. o. — Innere Reibung: F. H. Getman (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 721; *C.-B.* **1908** II, 923).

Ammoniumjodat. — Zu S. 387, Z. 3 v. o. — Bei der Einw. von Jodsäure in ammoniakalischer Lsg. auf AgBr und AgCl erfolgt zunächst bei etwa 200° Oxydation des NH_3 nach: $NH_4JO_3 + 2NH_3 = NH_4J + 3H_2O + 2N$. Durch das NH_4J wird dann das AgBr bzw. AgCl in das swl. AgJ umgesetzt. Bromsäure oder Chlorsäure werden bei der Rk. nicht gebildet. H. Baubigny (*Compt. rend.* **146**, 1097; *C.-B.* **1908** II, 137).

Ammoniumperjodat. — Zu S. 387, Z. 5 v. u. — NH_4JO_4, dargestellt aus NH_3 und Perjodsäure in wss. Lsg., ist isomorph mit dem K- und Rb-Salz; $D._4^{18}$ 3.056; 100 T. W. lösen bei 16° 2.7 T. Salz; $D._4^{16}$ der gesättigten Lsg. 1.0178. Th. V. Baker (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 305; *J. Chem. Soc.* **93**, 15; *C.-B.* **1908** I, 796).

JOD UND SCHWEFEL.

Schwefeljodide. (?) — Zu S. 389, Z. 1 v. u. — Das Verhalten von S zu J wurde unter Berücksichtigung der Beziehungen der beiden Formen des fl. Schwefels von A. Smith

u. C. M. CARSON (*Z. physik. Chem.* **61**, 200; *C.-B.* **1908** I, 707) untersucht. Vgl. auch SMITH u. HOLMES (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 279). Es wurden die Gefrierpunkte von Gemischen aus Schwefel und Jod ermittelt und das Schwefeljoddiagramm angegeben. SMITH u. CARSON.

Durch Zusammenschmelzen von J und S entstehen nur Gemische, wie aus dem Schmelzdiagramm — vgl. SMITH u. CARSON — hervorgeht. In einer gemeinsamen Lsg. von J und S in CS_2 existieren die beiden Elemente in unverbundenem Zustand, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen zu schließen ist. Die beiden in der Literatur beschriebenen Doppelverbindungen von Jodschwefel und As_2S_3 bzw. $SnSJ_2$ existieren nicht; die erstere ist ein Gemisch von As_2S_3 mit einer bei der Darst. stets variierenden Menge J, die zweite ein Gemisch von SnJ_4 und Schwefel. J nimmt etwa 7% bis 8% S auf, indem sich Mischkristalle bilden. Das Eutektikum der J-S-Mischung liegt bei einem Gewichtsprozentgehalt von etwa 52.3%, entsprechend 81.3 Mol.-% S_2; Schmp. der eutektischen Mischung: 65.7°. F. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **58**, 338; *C.-B.* **1908** II, 755).

JOD UND SELEN.

Zu S. 392, Z. 8 v. u. — Aus den Erstarrungs- und Schmelzkurven des Systems J und Se läßt sich schließen, daß Se und J keine Verbb. bilden. Das Eutektikum schmilzt bei 58° und entspricht fast genau der von SCHNEIDER (a. a. O.) angenommenen Verb. Se_2J_2. Se verhält sich gegenüber J ganz analog dem Schwefel. G. PELLINI u. S. PEDRINA (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 78; *C.-B.* **1908** II, 1010).

JOD UND FLUOR.

Auf S. 394 ist nach JFl_5 einzuschalten:

Jodoxyfluoridhydrat. $JOFl_3,5H_2O$. — Wurde aus einer Lsg. von HJO_3 in Eisessig-Fluorwasserstoff gewonnen; ist vermutlich eine fluorierte Jodsäure. Aus Lsgg. von Jodsäure und Pyridin in wechselnden Mengen in alkoh. HFl wurde eine Anzahl von fluorierten Jodaten dargestellt. R. WEINLAND (*Tübinger chem. Ges.*; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 759).

JOD UND CHLOR.

Jodtrichlorid. — Zu S. 399, Z. 13 v. u. — Dissoziation von JCl_3: B. J. KARSTEN (*Z. anorg. Chem.* **53**, 365; *C.-B.* **1907** II, 664).

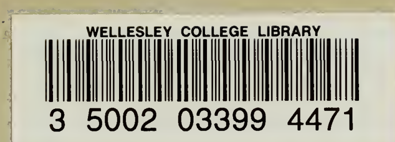
Zu S. 400, Z. 1 v. o. — In Phosgen Mol.-Gew. 233 (ber. 233.4). BECKMANN u. JUNKER (*Z. anorg. Chem.* **55**, 371; *C.-B.* **1907** II, 1771).

JOD UND BROM.

Jodmonobromid. — Zu S. 404, Z. 32 v. o. — Die Kernsubstitution bei der Bromierung von Toluol wird durch JBr beschleunigt. L. BRUNER u. J. DLUSKA (*Anz. Akad. Krakau* **1907**, 691; *C.-B.* **1908** I, 1169).

Zu S. 404, Z. 36 v. o. — Zu der von MEERUM-TERWOGT (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 403) ermittelten Schmelzkurve vgl. R. RUER (*Z. physik. Chem.* **59**, 1; *C.-B.* **1907** II, 5).

Hugo Ditz.


WELLESLEY COLLEGE LIBRARY
3 5002 03399 4471

